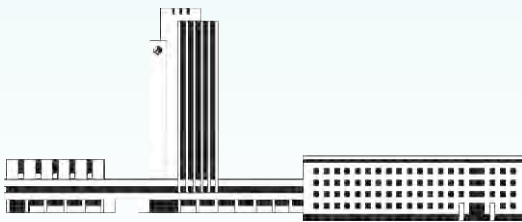


НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

**Nanosistemi,
Nanomateriali,
Nanotehnologii**

**ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 18, ВИПУСК 1, 2020**



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



НАНОСИСТЕМИ
НАНОМАТЕРІАЛИ
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

NANOSYSTEMS
NANOMATERIALS
NANOTECHNOLOGIES

Засновник: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ
Видавець: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ

«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ» ♦ ‘NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII’
Щоквартальний збірник наукових праць ♦ Quarterly Collected Scientific Transactions

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

В. А. Татаренко	<i>головний редактор,</i> чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Б. М. Мордюк	<i>заступник головного редактора,</i> д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
В. В. Лізунов	<i>відповідальний секретар редколегії,</i> д.ф.-м.н., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
М. Я. Валах	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т фізики напівпровідників ім. В. С. Лашкарьова НАН України
П. П. Горбик	д.ф.-м.н., проф., Ін-т хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України
В. О. Зажигалов	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України
Б. Зайді	кандидат фізичних наук, факультет наук про матерію, Ун-т Батні 1 Hadj Lakhdar, Батна, Алжир
В. Л. Карбієвський	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
В. П. Кладько	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т фізики напівпровідників ім. В. С. Лашкарьова НАН України
О. А. Кордюк	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., с.н.с., Київський академічний ун-т
С. О. Котречко	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
М. П. Куліш	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Київський національний ун-т імені Тараса Шевченка МОН України
Б. І. Лев	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України
Є. Г. Лень	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Ю. А. Малетін	д.х.н., с.н.с., Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України
В. Б. Молодкін	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
В. Є. Панарін	д.т.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Р. Р. Панчук	д.б.н., Ін-т біології клітини НАН України
В. І. Пехньо	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України
О. Д. Погребняк	д.ф.-м.н., проф., Сумський держ. ун-т МОН України
Ю. І. Прилуцький	д.ф.-м.н., проф., ННЦ «Ін-т біології та медицини» Київського нац. ун-ту імені Тараса Шевченка МОН України
В. А. Прокопенко	д.т.н., с.н.с., Ін-т біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України
О. А. Пуд	д.х.н., проф., Ін-т біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухара НАН України
Т. М. Радченко	д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
П. Є. Стрижак	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
В. Й. Сузаков	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т ядерних досліджень НАН України
Л. Ф. Суходуб	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Сумський держ. ун-т МОН України
В. М. Уваров	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
О. М. Файнлейб	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т хімії високомолекулярних сполук НАН України
Д. О. Харченко	д.ф.-м.н., проф., Ін-т прикладної фізики НАН України

EDITORIAL BOARD

V. A. Tatarenko	<i>Editor-in-Chief,</i> Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
B. M. Mordyuk	<i>Associate Editor,</i> Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
V. V. Lizunov	<i>Executive Managing Editor,</i> Dr. Sci. (Phys.-Math.), G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
M. Ya. Valakh	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., V.Ye. Lashkaryov Inst. of Semiconductor Physics of the N.A.S. of Ukraine
P. P. Gorbytk	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., O.O. Chuiko Inst. of Surface Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
V. O. Zazhigalov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Sorption and Problems of the Endoecology of the N.A.S. of Ukraine
Beddiaf Zaidi	Docteur en Physique, Faculté des sciences de la matière, Université Batna 1 Hadj Lakhdar, Batna, Algérie
V. L. Karbivskyyy	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
V. P. Kladko	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., V.Ye. Lashkaryov Inst. of Semiconductor Physics of the N.A.S. of Ukraine
O. A. Kordyuk	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Sr. Researcher, Kyiv Academic Univ.
S. O. Kotrechko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
M. P. Kulish	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine
B. I. Lev	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., M.M. Bogolyubov Inst. for Theoretical Physics of the N.A.S. of Ukraine
E. G. Len	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
Yu. A. Maletin	Dr. Sci. (Chem.), Sr. Researcher, Inst. of Sorption and Problems of Endoecology of the N.A.S. of Ukraine
V. B. Molodkin	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
V. Ye. Panarin	Dr. Sci. (Tech.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
R. R. Panchuk	Dr. Sci. (Biol.), Inst. of Cell Biology of the N.A.S. of Ukraine
V. I. Pekhnyo	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., V.I. Vernadsky Inst. of General and Inorganic Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
O. D. Pogrebnyak	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
Yu. I. Prylutsky	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., NSC Inst. of Biology and Medicine of the Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine
V. A. Prokopenko	Dr. Sci. (Tech.), Senior Researcher, F.D. Ovcharenko Inst. of Biocolloidal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
O. A. Pud	Dr. Sci. (Chem.), Prof., V.P. Kukhar Inst. of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the N.A.S. of Ukraine
T. M. Radchenko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
P. E. Strizhak	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., L.V. Piszarshevsky Inst. of Physical Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
V. J. Sugakov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Inst. of Nuclear Research of the N.A.S. of Ukraine
L. F. Sukhodub	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
V. M. Uvarov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
O. M. Fainleib	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Chemistry of Macromolecular Compounds of the N.A.S. of Ukraine
D. O. Kharchenko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Inst. of Applied Physics of the N.A.S. of Ukraine

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України (Київ), 2020

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 18, ВИПУСК 1



РВВ ІМФ
КИЇВ — 2020

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ / Щоквартальний збірник наукових праць / Том 18, вип. 1. — Київ: РВВ ІМФ, 2020. — XVI с. + 216 с.

У збірнику наведено оригінальні та оглядові статті за результатами робіт, виконаних у рамках досліджень за напрямом «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій». Основну увагу приділено розгляду проблемних питань нанофізики, наноелектроніки, особливостей будови наноструктурованих матеріалів, з'ясуванню їхніх електричних, термічних, механічних, реологічних і хімічних властивостей, поверхневих явищ і самоорганізації. Представлено результати фабрикації, оброблення, тестування й аналізування нанорозмірних частинок, наномасштабних структур і багатофункціональних наноматеріалів технічного та біомедичного призначення в умовах впливу зовнішніх чинників. Розглянуто особливості технологій одержання, діагностики та характеристики наносистем.

Статті друкуються мовами оригіналів.

Збірник розраховано на наукових працівників, інженерів, викладачів ВНЗ, аспірантів і студентів відповідних спеціальностей.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

*М. Я. Валах, П. П. Горбик, В. О. Зажигалов, Б. Зайді, В. Л. Карбівський,
В. П. Кладько, О. А. Кордюк, С. О. Котречко, М. П. Куліш, Б. І. Лев, Є. Г. Ленъ,
В. В. Лізунов (відповідальний секретар), Ю. А. Малетін, В. Б. Молодкін,
Б. М. Мордюк (заступник головного редактора), В. Є. Панарін, Р. Р. Панчук,
В. І. Пехньо, О. Д. Погребняк, Ю. І. Прилуцький, В. А. Прокопенко, О. А. Пуд,
Т. М. Радченко, П. Є. Стрижак, В. Й. Сугаков, Л. Ф. Суходуб,
В. А. Татаренко (головний редактор), В. М. Уваров, О. М. Файнлейб,
Д. О. Харченко*

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ЗАСНОВАНИЙ У ЖОВТНІ 2003 р.

Том 18, вип. 1; 2020 р.

ЗМІСТ

Редакційні об'яви	Інформація для передплатників	VII
	Інформація для авторів	IX
	Видавнича етика	XIII
	Graphene <i>vs</i> Activated Carbon in Supercapacitors <i>S. O. ZELINSKYI, N. G. STRYZHAKOVA, and Yu. A. MALETIN</i>	1
	Наблюдение алмазо- и графитоподобных наноструктур в спектрах комбинационного рассеяния наногетероструктур MoS ₂ -C <i>Н. Е. КОРНИЕНКО, А. П. НАУМЕНКО, Л. М. КУЛИКОВ</i>	15
	Эффекты управления и усиления комбинационного рассеяния на аморфных углеродных плёнках с подслоем меди с участием фталоцианина железа <i>М. Ю. БАРАБАШ, Н. П. СУПРУН, А. А. КОЛЕСНИЧЕНКО, Д. С. ЛЕОНОВ, Р. В. ЛИТВИН</i>	41
	Morphology of Y ₂ O ₃ :Eu Thin Films Obtained by Various Methods <i>O. M. BORDUN, I. O. BORDUN, I. M. KOFLIUK, I. Yu. KUKHARSKYY, I. I. MEDVID, Zh. Ya. TSAPOVSKA, and D. S. LEONOV</i>	53
	Динаміка зміни електронних та оптичних властивостей твердих розчинів заміщення CdSe _{1-x} S _x <i>Г. А. ІЛЬЧУК, Е. О. ЗМІЙОВСЬКА, Р. Ю. ПЕТРУСЬ, І. В. ПЕТРОВИЧ, І. В. СЕМКІВ, А. І. КАПУБА</i>	59
	Спектроскопічні дослідження зміни структурно-фазового стану елементарних порошків системи Al-Cu/C в процесі механоактиваційного оброблення <i>Я. І. МАТВІЄНКО, О. Д. РУДЬ, С. С. ПОЛІЩУК, В. В. ТРАЧЕВСЬКИЙ, О. М. ФЕСЕНКО, А. Д. ЯРЕМКЕВИЧ, О. Ю. ХИЖУН</i>	77
	Мультифрактальные характеристики горячепрессованных композитов из нанопорошков AlB ₁₂ -AlN <i>И. Е. КРАСИКОВА, И. В. КРАСИКОВ, В. В. КАРТУЗОВ, В. Б. МУРАТОВ, А. А. ВАСИЛЬЕВ</i>	89

Modelling the Mechanism of Mineral-Binders' Hydration Processes in a Macro-Micro-Nanosystem <i>V. N. DEREVIANKO, N. V. KONDRATIEVA, H. M. HRYSHKO, and M. A. SANYTSKY</i>	107
Вплив способу одержання титановмісних ВПС на кінетику їх утворення, в'язкопружні та теплофізичні властивості при варіюванні вмісту Ti-компонента <i>Т. Т. АЛЕКСЕЄВА, Н. В. БАБКІНА, Н. В. ЯРОВА, О. М. ГОРБАТЕНКО</i>	125
Аналіза й оцінка впливу наноматеріалів на навколишнє середовище <i>Л. Г. КЕУШ, А. С. КОВЕРЯ</i>	141
Композитная система на основе смеси нанокремнезёмов и бактерий для очистки воды от моторного масла <i>Н. Ю. КЛИМЕНКО, И. В. СИОРА, Е. А. НОВИКОВА, Т. В. КРУПСКАЯ, В. В. ТУРОВ</i>	157
Нанобіокомпозит на основі ультрадисперсного срібла для виробництва пробіотиків <i>С. М. ДИБКОВА, В. І. ПОДОЛЬСЬКА, Н. І. ГРИЩЕНКО, З. Р. УЛЬБЕРГ</i>	189
Активация рецептора холода и ментола TRPM8 улучшает посттравматическое восстановление <i>muscle soleus</i> крысы при фуллереновой терапии <i>Д. Н. НОЗДРЕНКО, Т. Ю. МАТВИЕНКО, О. В. ВЫГОВСКАЯ, В. Н. СОРОКА, Е. И. БОГУЦКАЯ, Н. Е. НУРИЩЕНКО, Ю. И. ПРИЛУЦКИЙ, А. В. ЖОЛОС</i>	205

Науковий редактор випуску — *В. А. Татаренко*

Відповідальний секретар редакційної колегії — *В. В. Лізунов*

Редактори-коректори: *І. О. Головашич, Д. С. Леонов, Н. А. Леонова*

Технічний редактор — *Д. С. Леонов*

Оригінал-макет для прямого репродукування виготовлено комп'ютеризованою групою РВВ

Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Друкується за постановою редакційної колегії збірника англійською, українською або російською мовами

Затверджено до друку вченою радою ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи серії ДК № 5875 від 13.12.2017 р.

Свідоцтво про державну реєстрацію ДЗМІ серії КВ № 23231-13071ПР від 22.03.2018 р.

Підп. до друку 31.03.2020 р. Формат 70×100/16. Гарн. SchoolBookC. Папір офсет. № 1. Друк різнограф.

Адреса редакції «ННН»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,

бульв. Акад. Вернадського, 36, каб. 210, 1406, 1407; 03142 Київ, Україна

Тел.: +380 44 4229551, +380 44 4249042, +380 44 4241221; факс: +380 44 4242561

Ел. пошта: tatar@imp.kiev.ua, dsleonov@gmail.com

Надруковано в РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна. Тел.: +380 44 4240236

Зав. поліграфічно-розмножувальною групою *Л. І. Малініна*

COLLECTED SCIENTIFIC TRANSACTIONS

NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII

FOUNDED IN OCTOBER, 2003

Volume 18, Issue 1 (2020)

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Subscribers	VIII
	Information for Contributors	XI
	Publication Ethics	XIV
	Graphene <i>vs</i> Activated Carbon in Supercapacitors <i>S. O. ZELINSKYI, N. G. STRYZHAKOVA, and Yu. A. MALETIN</i>	1
	Observation of Diamond- and Graphite-Like Nanostructures in the Raman Spectra of MoS ₂ -C Nanoheterostructures <i>M. Ye. KORNIENKO, A. P. NAUMENKO, and L. M. KULIKOV</i>	15
	Control and Amplification Effects of Raman Scattering on Amorphous Carbon Films with a Copper Sublayer with the Participation of Iron Phthalocyanine <i>M. Yu. BARABASH, N. P. SUPRUN, A. A. KOLESNICHENKO, D. S. LEONOV, and R. V. LITVIN</i>	41
	Morphology of Y ₂ O ₃ :Eu Thin Films Obtained by Various Methods <i>O. M. BORDUN, I. O. BORDUN, I. M. KOFLIUK, I. Yo. KUKHARSKYY, I. I. MEDVID, Zh. Ya. TSAPOVSKA, and D. S. LEONOV</i>	53
	Dynamics of Change of Electronic and Optical Properties of Substitutional Solid CdSe _{1-x} S _x Solutions <i>H. A. ILCHUK, E. O. ZMIIIOVSKA, R. Y. PETRUS, I. V. PETROVICH, I. V. SEMKIV, and A. I. KASHUBA</i>	59
	Spectroscopic Studies of Changes in the Structural- Phase State of Elementary Powders of the Al-Cu/C System During Mechanical Activation Processing <i>Ya. I. MATVIENKO, O. D. RUD, S. S. POLISHCHUK, V. V. TRACHEVSKI, O. M. FESENKO, A. D. YAREMKEVYCH, and O. Yu. KHYZHUN</i>	77
	Multifractal Characteristics of Hot-Pressed AlB ₁₂ -AlN Composites of Nanopowders	

<i>I. E. KRASIKOVA, I. V. KRASIKOV, V. V. KARTUZOV, V. B. MURATOV, and O. O. VASILIEV</i>	89
Modelling the Mechanism of Mineral-Binders' Hydration Processes in a Macro–Micro–Nanosystem	
<i>V. N. DEREVIANKO, N. V. KONDRATIEVA, H. M. HRYSHKO, and M. A. SANYTSKY</i>	107
Influence of the Method of Obtaining Titanium- Containing Interpenetrating Polymer Meshes on the Kinetics of Their Formation, Viscoelastic and Thermophysical Properties When Varying the Ti- Component Content	
<i>T. T. ALEKSEEVA, N. V. BABKINA, N. V. IAROVA, and O. M. GORBATENKO</i>	125
Analysis and Evaluation of the Nanomaterials' Impact on the Environment	
<i>L. G. KIEUSH and A. S. KOVERIA</i>	141
Composite System Based on a Mixture of Nanosilicas and Bacteria for Water Purification from Motor Oil	
<i>N. Yu. KLIMENKO, I. V. SIOGA, O. A. NOVIKOVA, T. V. KRUPSKA, and V. V. TUROV</i>	157
Nanobiocomposite Based on Ultradispersed Silver for the Production of Probiotics	
<i>S. M. DYBKOVA, V. I. PODOLSKA, N. I. GRYSHCHENKO, and Z. R. ULBERG</i>	189
Activation of the Cold and Menthol Receptor TRPM8 Improves Post-Traumatic Recovery of Rat Muscle Soleus During Fullerene Treatment	
<i>D. N. NOZDRENKO, T. Yu. MATVIENKO, O. V. VYGOVSKA, V. M. SOROCA, K. I. BOGUTSKA, N. E. NURYSHCHENKO, Yu. I. PRYLUTSKYY, and A. V. ZHOLOS</i>	205

Scientific Editor of the Issue—*V. A. Tatarenko*

Executive Managing Editor—*V. V. Lizunov*

Technical Editor—*D. S. Leonov*

Editorial-Publishing Department, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine

Editorial Office: 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyiv, Ukraine

Telephone: +380 44 4229551, +380 44 4249042, +380 44 4241221. Fax: +380 44 4242561

E-mail: tatar@imp.kiev.ua, dsleonov@gmail.com

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ ПОДПИСЧИКОВ

Редакция ежеквартального сборника научных трудов

«НАНОСИСТЕМЫ, НАНОМАТЕРИАЛЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ»

(CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794;

в «Каталоге изданий Украины» подписной индекс: **94919**)

извещает о подписке (начиная с текущего квартала выпуска).

Рекомендуем оформить подписку непосредственным перечислением оплаты

в гривнах:

«ПОЛУЧАТЕЛЮ»: Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины
на расчётный счёт № UA058201720313291001201001901 в банке ГУТКСУ в г. Киеве

код банка 820172

код ЗКПО: 05417331

для «ПОСТАВЩИКА» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

Свидетельство плательщика налога № 36283185

ИНН 054173326066

Код НАЗНАЧЕНИЯ ПЛАТЕЖА: 25010100

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для

РИО ИМФ НАНУ

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

в иностранной валюте (долларах США, евро) через соответствующие банки-

корреспонденты АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины»:

«ПОЛУЧАТЕЛЮ»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины»

в г. Киеве (Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11^б)

на расчётный счёт № UA603223130000025308000000067

МФО 322313

для «ПОСТАВЩИКА» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для

РИО ИМФ НАНУ

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

При этом способе подписки необходимо сообщить редакции сборника по почтовому адресу:

РИО (№83) ИМФ НАНУ,

бульв. Акад. Вернадского, 36,

03142 Киев, Украина

е-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4229551, +380 44 4249042

дату оплаты, название учреждения или имя подписчика, адрес для почтовой доставки, а при необходимости — свои реквизиты для налоговой накладной.

Периодичность — том из 4 выпусков в год.

С учётом почтовой пересылки

для подписчиков в Украину подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 312

грн., тома — 1248 грн.;

для подписчиков в страны СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 37

US\$, тома — 148 US\$;

для иностранных подписчиков ввне СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска

— 40 US\$ (37 EUR), тома — 160 US\$ (148 EUR).

✕

Образец для оплаты годовой подписки

Счёт-фактура

«ПОСТАВЩИК»: Институт металлофизики НАН Украины

«ПОЛУЧАТЕЛЬ»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Киеве

(Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11^б)

на расчётный счёт № UA603223130000025308000000067, МФО 322313

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для ИМФ НАНУ

«ПЛАТЕЛЬЩИК»:

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

№	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена	Сумма
1	сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» (включая доставку почтой)	экз.	4	37 US\$	148 US\$
Сумма к оплате					148 US\$

INFORMATION FOR SUBSCRIBERS

Editorial Board of Quarterly Collected Scientific Transactions 'NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII'

(i.e. 'NANOSYSTEMS, NANOMATERIALS, NANOTECHNOLOGIES')

(CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794)

advertises the subscription on an annual basis for this year. Orders should be placed through one of the methods described below.

Besides the subscription via the centralized service by State Enterprise 'PRESA' (2a Georgiy Kyrpa Str., UA-03999 Kyiv, Ukraine; faxes: +380 44 2890774 / 2480377 / 2480384 / 2487802 / 2480406; e-mail: pod_ukr@presa.ua, rozn@presa.ua, info@presa.ua) or via Internet:

http://presa.ua/nanosistemi-nanomateriali-nanotehnologii.html?__SID=U

the Editorial Board will take orders sent directly to the Editorial Board. To obtain our edition, the persons and institutions, interested in this title, should made the definite payment sent, according to the order, to the account of the Publisher—Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine.

This edition frequency is 4 issues per year. The annual subscription rate for 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii' is 160 US\$ (or 148 EUR), including airmail postage, packing and handling charges. All other currency payments should be made using the current conversion rate set by the Publisher (subscribers should contact the Editorial Board).

Subscription is valid after obtaining by the Editorial Board of banker's order. Banker's order should be sent to the address:

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
currency account No. UA603223130000025308000000067, MFO 322313
in the Kyiv's Branch of JSC 'The State Export-Import Bank of Ukraine'
(Joint Stock Company 'Ukreximbank')
(11^b Bulvarno-Kudriavska Str., UA-04053 Kyiv, Ukraine)

simultaneously with written notice providing the Editorial Board with a copy of banker's order for subscription and detailed address for mailing.

Address of the Editorial Board Office:

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine.

E-mail: tatar@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'nano').

Fax: +380 44 4242561.

After receiving of banker's order, the Editorial Board will send the guarantee letter to the subscriber's address for mailing the collected scientific transactions for a corresponding term.

Editorial Board of this edition hopes for effective co-operation with its present and future readers and asks to promote the maximum information about its contents to persons and organizations concerned.

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Сборник научных трудов «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» (ННН) публикует ещё неопубликованные и не находящиеся на рассмотрении для опубликования в иных изданиях научные обзоры и оригинальные статьи, содержащие и характеризующие результаты экспериментальных и теоретических исследований в области физики, химии, методов синтеза, обработки и диагностики наноразмерных систем и наномасштабных материалов: кластеров, наночастиц, нанотрубок, нанокристаллов и наноструктур (апатитоподобных биосистем, аморфных и коллоидных наноразмерных систем, наноструктурных плёнок и покрытий, нанопорошков и т.д.).

Статьи публикуются на одном из двух языков: **английском или украинском.**

Статьи, в оформлении которых не соблюдены следующие правила для публикации в ННН, возвращаются авторам без рассмотрения по существу. (Датой поступления считается день повторного представления статьи после соблюдения указанных ниже правил.)

1. Статья должна быть подписана всеми авторами (с указанием их адресов электронной почты); **следует указать фамилию, имя и отчество автора**, с которым редакция будет вести переписку, его почтовый адрес, номер телефона (факса), адрес электронной почты.

2. Изложение должно быть ясным, структурированным (разделами «1. Введение», «2. Экспериментальная/Теоретическая методика», «3. Результаты и их обсуждение», «4. Выводы», «Цитированная литература»), сжатым, без длинных введений, отступлений и повторов, дублирования в тексте данных таблиц, рисунков и подписей к ним. Аннотация и раздел «Выводы» должны не дублировать друг друга. Числовые данные следует приводить в общепринятых единицах.

3. Объём статьи должен быть не более 5000 слов (с учётом основного текста, таблиц, подписей к рисункам, списка литературы) и 10 рисунков. Вопросы, связанные с публикацией научных обзоров (не более 9000 слов и 30 рисунков), решаются редколлегией ННН на основании предварительно предоставленной авторами расширенной аннотации работы.

4. В редакцию предоставляется 1 экземпляр рукописи с иллюстративным материалом, напечатанный на бумаге формата А4 через двойной интервал в один столбец с одной стороны листа.

5. В редакцию обязательно предоставляется (по e-mail или на компакт-диске) файл рукописи статьи, набранный в текстовом редакторе Microsoft Word 2003, 2007 или 2010 с названием, состоящим из фамилии первого автора (латиницей), например, Smirnov.doc.

6. Печатный вариант рукописи и её электронная версия должны быть идентичными и содержать 5–7 индексов PACS (в последней редакции ‘Physics and Astronomy Classification Scheme 2010’ — <http://publishing.aip.org/publishing/pacs/pacs-2010-regular-edition>) и **аннотацию** (200–250 слов) статьи (вместе с **5–6 ключевыми словами**). Тексты украиноязычных статей должны также содержать заглавие статьи (вместе со списком авторов и адресами соответствующих учреждений), расширенную аннотацию (300–350 слов), ключевые слова, заголовки таблиц и подписи к рисункам на **английском языке**. Кроме того, тексты украиноязычных и англоязычных статей должны быть дополнены этой же информацией на русском языке (содержания аннотаций на украинском и русском языках должны быть идентичными).

7. Рисунки (только черно-белые или полутоновые с градацией серого) предоставляются на отдельных листах с указанием номера рисунка и фамилии первого автора. Все рисунки должны быть дополнительно представлены в виде отдельных файлов (предпочтительно в **графических форматах TIFF, EPS или JPEG**) с названиями, состоящими из фамилии первого автора (латиницей) и номера рисунка, например, Smirnov_fig2a.tiff. Качество **иллюстраций** (в том числе полутоновых) должно обеспечивать их воспроизведение с разрешением 300–600 точек на дюйм. Дополнительно рисунки предоставляются в формате программы, в которой они создавались.

8. Надписи на рисунках (особенно на полутоновых) надо по возможности заменить буквенными обозначениями (набранными на контрастном фоне), а кривые обозначить цифрами или различного типа линиями/маркерами, разъясняемыми в подписях к рисункам или в тексте. На графиках все линии/маркеры должны быть чёрного цвета и достаточных толщин/размеров для качественного воспроизведения в уменьшенном в 2–3 раза виде (рекомендуемая ширина рисунка — 12,7 см). Снимки должны быть чёткими и контрастными, а надписи и обозначения должны не закрывать существенные детали (для чего можно использовать стрелки). Вместо указания в подтекстовке увеличения при съёмке желательно проставить масштаб (на контрастном фоне) на одном из идентичных снимков. На графиках подписи к осям, **выполненные на языке статьи**, должны содержать обозначения (или наименования) откладываемых величин и через запятую их единицы измерения.

9. Формулы в текст необходимо вставлять с помощью редактора формул MathType, полностью совместимого с MS Office 2003, 2007, 2010.

10. Рисунки, а также **таблицы** и **подстрочные примечания (сноски)** должны иметь сплошную нумерацию по всей статье.

11. Ссылки на литературные источники следует давать в виде порядкового номера, напечатанного в строку в квадратных скобках. Список литературы составляется в порядке первого упоминания источника. Примеры оформления ссылок приведены ниже; просим обратить внимание на порядок следования инициалов и фамилий авторов, библиографических сведений и на разделительные знаки, а также на необходимость указания **всех** соавторов цитированной работы и (в конце каждой ссылки) её **цифрового идентификатора DOI**, если таковой имеется у соответствующей публикации.

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ ПОДПИСЧИКОВ И АВТОРОВ

ликации (и указан на её интернет-странице издательства):

1. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Usp. Fiz. Met.*, **9**, No. 1: 1 (2008) (in Ukrainian).
<https://doi.org/10.15407/ufm.09.01.001>
2. T. M. Radchenko, A. A. Shylau, and I. V. Zozoulenko, *Phys. Rev. B*, **86**: 035418 (2012).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035418>
3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).
4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tvyordogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).
5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.
6. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables* (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. **55** (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25–31, 1999)* (Kiev: RVV IMF: 2000), vol. **2**, p. 113 (in Russian).
8. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporiadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyivosti Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Dissert. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian).
9. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Published November 21, 1979) (in Russian).
10. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, **34**, No. 13: 11) (1991) (in Russian).
11. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashcheniy* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Следует применять общепринятые сокращения названий журналов и сборников трудов:

<http://www.cas.org/content/references/corejournals>; <http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf>;
http://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html;
<http://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf>

Обязательным требованием является предоставление дополнительного списка цитированной литературы (References) в латинской транслитерации (система BGN/PCGN; рекомендуемые транслитераторы: <http://www.slovnuk.ua/services/translit.php>; <http://ru.translit.net/?account=bgn>). После транслитерированных названий книг, диссертаций, патентов и пр. надо приводить в квадратных скобках их англоязычный перевод. При транслитерации статей из ННН надо использовать написание Ф.И.О. авторов, приведённое только в англоязычном оглавлении соответствующего выпуска, и официальное транслитерированное название сборника (см. также сайт).

12. Корректурa авторам может быть выслана электронной почтой в виде pdf-файла. На проверку корректуры авторам отводятся 5 рабочих дней, начиная со дня, следующего за датой отправки корректуры. По истечении указанного срока статья автоматически направляется в печать. Исправления следует отметить и прокомментировать в самом pdf-файле либо оформить в виде перечня исправлений и переслать (от имени уполномоченного представителя коллектива авторов) по электронной почте в адрес редакции.

Печатные версии рукописи направляются непосредственно в редакцию ННН по почтовому адресу: бульвар Акад. Вернадского, 36, каб. 210; 03142 Киев, Украина либо члену редакционной коллегии (состав редколлегии указан на 2-й странице обложки). Электронный вариант статьи направляется по e-mail: tatar@imp.kiev.ua (с темой, начинающейся словом 'nano').

В соответствии с договорённостью между редакцией ННН и учредителями сборника, редакция считает, что авторы, посылая ей рукопись статьи, передают учредителям и редколлегии право опубликовать эту рукопись на английском (украинском) языке, и просит авторов сразу прикладывать к рукописи

Соглашение о передаче авторского права

Мы, нижеподписавшиеся авторы рукописи «.....», передаём учредителям и редколлегии сборника научных трудов «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» право опубликовать эту рукопись на английском (украинском) языке. Мы подтверждаем, что эта публикация не нарушает авторского права других лиц или организаций.

Подписи авторов: (Ф.И.О., дата, адрес, тел., e-mail)

При этом за авторами сохраняются все остальные права как собственников этой рукописи. Авторы могут получить опубликованный выпуск со своей статьёй в редакции сборника по вышеуказанному адресу (тел. №№: +380 44 4229551, +380 44 4249042, +380 44 4241221), а также загрузить pdf-файл статьи с сайта сборника: <http://www.imp.kiev.ua/nanosys/ru/articles/index.html>.

INFORMATION FOR CONTRIBUTORS

Submission of Manuscripts: Papers should be sent to the Executive Managing Editor, Editorial Office, Institute for Metal Physics, N.A.S.U., 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyiv, Ukraine. Manuscripts may also be submitted to a member of the Editorial Advisory Board or to the appropriate Editorial Board Member who is familiar with the research presented.

Submission of a paper to '*Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*' (i.e., '*Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*') will be taken to imply that it represents original work not previously published, it is not being considered for publication elsewhere, and if accepted for publication, it will not be published in the same language without the consent of the Editors and Publisher. It is a condition of acceptance by the Editor of a typescript for publication that the Publishers acquire automatically the copyright in the typescript throughout the world.

Scope of the Collected Scientific Transactions: '*Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*' (i.e., '*Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*'—NNN) is the quarterly multidisciplinary peer-reviewed collected scientific transactions, which publish high-quality work on all aspects of nanoscience and nanotechnology. Currently, transactions stand alone in serving the 'nano' community in providing up-to-date information on all developments and progresses being made in nanoscience and nanotechnology and the future predictions for this extraordinary technology. The topics covered by the transactions relate to all 'nano' related areas of the latest research and recent development works including nanomaterials, characterization tools, fabrication methods, numerical simulation, and theory as well as discussions in the field of nanoscience and technology ranging from basic aspects of the science of nanoscale systems and materials to practical applications of such systems and materials ranging from civil engineering to advanced molecular electronics so promising to transform our everyday technology as well as basic economics. The subjects covered include the following: 1. physical sciences; 2. chemical sciences; 3. life sciences; 4. theoretical and computational science and engineering.

Language: The language of publication may be English or Ukrainian.

Abstract: Each paper requires an English abstract of 300–350 words summarizing the significant coverage and findings.

Keywords and PACS numbers: Up to six keywords and PACS numbers reflecting the content of the contribution should be supplied (see 'Physics and Astronomy Classification Scheme 2010' at <http://publishing.aip.org/publishing/pacs/pacs-2010-regular-edition>).

Manuscript Preparation: Papers should be typed (in duplicate) with double spacing and wide margins on good quality paper (A4 size). The length of original contributions should not in general exceed 5000 words and 10 figures, and subject review articles should not exceed 9000 words and 30 figures, including tables and diagrams. Authors are urged to arrange the subject matter clearly under headings such as: 1. Introduction, 2. Experimental/Theoretical Details, 3. Results, 4. Discussion, 5. Conclusion, References. Subsections should be identified with section and subsection numbers (such as 6.1. Second-Value Subheading).

References and Notes: Notes are indicated in the text by consecutive superior Arabic numbers (without parentheses). References should be numbered consecutively (in square brackets) throughout the text. The full list should be collected and typed at the end of the paper in numerical order. Listed references should be completed in all details including DOI (if available) but excluding article titles in journals. All authors' initials should precede their surnames. Examples of references preparation:

1. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Usp. Fiz. Met.*, **9**, No. 1: 1 (2008) (in Ukrainian).
<https://doi.org/10.15407/ufm.09.01.001>
2. T. M. Radchenko, A. A. Shylau, and I. V. Zozoulenko, *Phys. Rev. B*, **86**: 035418 (2012).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035418>
3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).
4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tvyordogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).
5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.
6. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables* (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. **55** (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering'* (Dec. 25–31, 1999) (Kiev: RVV IMF: 2000), vol. **2**, p. 113 (in Russian).
8. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporyadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyvoli*

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПОДПИСЧИКОВ І АВТОРОВ

Zmishanykh Krystaliv [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Diss. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian).

9. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Published November 21, 1979) (in Russian).

10. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskih Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, **34**, No. 13: 11) (1991) (in Russian).

11. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashchenij* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

<http://www.cas.org/content/references/corejournals>; <http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf>;

http://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html;

<http://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf>

Equations and Formulae: Formulas in the text should be inserted by MathType, which is fully compatible with MS Office 2003, 2007, 2010.

Tables: Number tables consecutively with arabic numerals and give a clear descriptive caption at the top.

Figures: All figures should be numbered with consecutive arabic numerals, have descriptive captions and be mentioned in the text. Keep figures separate at the end of the text and clearly label each figure with author's name and figure number. The labels at axis should contain the designation (or notation) of quantities and their units.

Preparation: Figures submitted (black-and-white or greyscale strongly recommended) must be of a high enough standard for reproduction with 300–600 dpi resolution (including half-tone illustrations). Redrawing or retouching of unusable figures will be charged to the authors.

Colour Plates: Whenever the use of colour is an integral part of the research, or where the work is generated in colour, the Transactions will publish the colour illustrations with charge to the author. Reprints in colour will carry a surcharge. Please write to the Publisher for details.

Submission of Electronic Text: Authors should also submit papers by e-mail or on a CD (in addition to hard copy with figures). The file should be saved in the native formats of the Microsoft Word 2003, 2007 or 2010 with a name consisting the name of the first author, for example, Smirnov.doc. The electronic form of figures (graphics files in **TIFF**, **EPS** or **JPEG** formats preferably and with name consisting the name of the first author also, for example, Smirnov_fig2a.tiff) should be planned so that they reduce to 12.7 cm column width (or less), and keep them separate from the text file. It is necessary to submit additionally all the figures within the format of the program, in which they were created.

Proofs: In a special emergency, contributors may receive page proofs for correction by e-mail as a PDF document. In that case, these must be returned to Kyiv office (tatar@imp.kiev.ua) with subject beginning by word 'nano' within 120 hours of receipt.

Page Charges: There are no page charges to individuals or institutions.

Reprints: Hard-copy reprints provided to the first-named author of each paper may be ordered by completing the appropriate form sent with proofs. Authors can de-archive a PDF version of their published article from Editorial Office site: <http://www.imp.kiev.ua/nanosys/ru/articles/index.html>.

Further Information: All questions arising after the acceptance of manuscripts, especially those relating to reprints, should be directed to Executive Managing Editor, Editorial Office, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U., 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine. Fax: +380 44 4242561, e-mail: tatar@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'nano').

We ask the authors to apply with their manuscript

Copyright Transfer Agreement

We, the undersigned authors of the manuscript '_____', transfer to the founders and the Editorial Board of the collected scientific transactions 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii' the right to publish this manuscript in English language (or in the Ukrainian translation). We confirm that publication of this manuscript will not infringe a copyright of other persons or organizations.

Author(s): _____

(Last Name, First Name, Affiliation)

Correspondence Address: _____

Phone and e-mail: _____

(Signature)

(Date)

ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ЭТИКА

И ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ НЕДОБРОСОВЕСТНОЙ ПРАКТИКИ ПУБЛИКАЦИЙ

Редакционная коллегия сборника научных трудов «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» следует этическим нормам, принятым международным научным сообществом, и делает всё для предотвращения любых нарушений их. В своей деятельности редакция опирается на рекомендации Комитета по этике научных публикаций (<http://publicationethics.org>).

Обязанности редакции

- Все представленные статьи рецензируются экспертами в данной области.
- При рассмотрении статьи учитываются её соответствие предметной области, обоснованность, значимость, оригинальность, читабельность и язык.
- По результатам рецензирования статья может быть принята к опубликованию без доработки, принята с доработкой или отклонена.
- Отклонённые статьи повторно не рецензируются.
- Статьи могут быть отклонены без рецензии, если они очевидным образом не подходят для публикации.
- Редакция принимает решение о публикации, руководствуясь политикой журнала, с учётом действующего законодательства в области авторского права.
- Не допускается к публикации информация, если имеется достаточно оснований полагать, что она является плагиатом.

При наличии каких-либо конфликтов интересов (финансовых, академических, личных) все участники процесса рецензирования должны сообщить об этом редколлегии. Все спорные вопросы рассматриваются на заседании редколлегии.

Принятые к опубликованию статьи размещаются в открытом доступе на сайте сборника; авторские права сохраняются за авторами.

Этические принципы в деятельности рецензентов

- Рецензенты оценивают статьи по их содержанию, безотносительно к национальности, полу, сексуальной ориентации, религиозным убеждениям, этнической принадлежности или политическим убеждениям авторов.
- Сотрудники редакции не должны сообщать какую-либо информацию о поступивших статьях лицам, не являющимся рецензентами, авторами, сотрудниками редакции и издательства.
- Рецензии должны быть проведены объективно. Персональная критика автора неприемлема. Рецензенты обязаны обосновывать свою точку зрения чётко и объективно.
- Рецензирование помогает издателю принимать решение и посредством сотрудничества с рецензентами и авторами улучшить статью.
- Материалы, полученные для рецензии, являются конфиденциальными документами и рецензируются анонимно.
- Рецензент также обязан обращать внимание редактора на существенное или частичное сходство представленной статьи с какой-либо иной работой, с которой рецензент непосредственно знаком.

Принципы, которыми должны руководствоваться авторы научных публикаций

- Авторы статей должны представлять точный отчёт о выполненной работе и объективное обсуждение её значимости.
- Авторы статьи должны предоставлять достоверные результаты проведённого обзора и анализа исследований. Заведомо ошибочные или сфальсифицированные утверждения неприемлемы.
- Статья должна содержать достаточное количество информации для проверки и повторения экспериментов или расчётов другими исследователями. Мошеннические или заведомо неправдивые заявления приравниваются к неэтичному поведению и являются неприемлемыми.
- Авторы могут предоставлять оригинальные регулярные и обзорные работы. При использовании текстовой или графической информации, полученной из работ других лиц, обязательно необходимы ссылки на соответствующие публикации или письменное разрешение их автора.
- Подача статьи более чем в один журнал расценивается как неэтичное поведение и является неприемлемой.
- Авторство должно быть ограничено теми, кто внёс значительный вклад в концепцию, разработку, исполнение или интерпретацию заявленного исследования.
- Источники финансовой поддержки публикуемого исследования могут быть указаны.

PUBLICATION ETHICS

AND MALPRACTICE STATEMENT

The Editorial Board of the Collected Scientific Transactions '*Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*' (i.e., '*Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*') follows ethics norms accepted by international scientific community and makes every endeavour to prevent any infringements of the norms. The Editorial Board follows the guidelines of the Committee on Publication Ethics (<http://publicationethics.org>).

Duties of Editors

- All submitted papers are subject to strict peer-review process by reviewers that are experts in the area of the particular paper.
- The factors, which are taken into account in reviewing process, are relevance, soundness, significance, originality, readability, and quality of language.
- The possible decisions include acceptance, acceptance with revisions, or rejection.
- If authors are encouraged to revise and resubmit a submission, there is no guarantee that the revised submission will be accepted.
- Rejected articles will not be re-reviewed.
- Articles may be rejected without review, if they are obviously not suitable for publication.
- The paper acceptance is constrained by such legal requirements as shall then be in force regarding libel, copyright infringement, and plagiarism.

When a conflict of interests arising, all the participants of reviewing process should inform the Editorial Board. All the contentions questions are considered in the Board meeting.

The accepted papers are allocated in open access on the journal site; copyrights reserved.

Duties of Reviewers

- The reviewers evaluate manuscripts for their intellectual content without regard to race, gender, sexual orientation, religious belief, ethnic origin, citizenship, or political philosophy of the authors.
- The staff must not disclose any information about a submitted manuscript to anyone other than the corresponding author, reviewers, other editorial advisers, and the Publisher, as appropriate.
- Reviews should be conducted objectively. Personal criticism of the author is inappropriate. Referees should express their views clearly with supporting arguments.
- Peer review assists the Publisher in making editorial decisions and through the editorial communications with the experts from the scientific board and the author may assist the author in improving the paper.
- Manuscripts received for review are treated as confidential documents and are reviewed by anonymous staff.
- A reviewer should also call to the Publisher's attention any substantial similarity or overlap between the manuscript under consideration and any other published paper of which they have personal knowledge.

Duties of Authors

- Authors of contributions and studies research should present an accurate account of the work performed as well as an objective discussion of its significance.
- A paper should contain sufficient details and references to permit others to replicate the work. Fraudulent or knowingly inaccurate statements constitute unethical behaviour and are unacceptable.
- The authors should ensure that they have written original regular or entirely review works, if the authors have used the work and/or words of others that this has been obligatory and appropriately cited or quoted.
- Submitting the same manuscript to more than one publication concurrently constitutes unethical publishing behaviour and is unacceptable.
- Authorship should be limited to those who have made a significant contribution to the conception, design, execution, or interpretation of the reported study.
- Sources of financial support for the reported results can be specified.

PACS numbers: 61.48.Gh, 73.30.+y, 81.05.U-, 81.05.ue, 82.47.Uv, 84.32.Tt

Graphene *vs* Activated Carbon in Supercapacitors

S. O. Zelinskyi, N. G. Stryzhakova, and Yu. A. Maletin

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology, N.A.S. of Ukraine,
13, General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine*

Four graphene materials and four activated carbons from various producers as well as carbon black from Cabot company and compositions of all these materials are tested as electrodes of electrochemical double layer capacitors (EDLC). As revealed, the specific capacitance of graphene-based electrodes and capacitance retention with an increase in current are inferior to the values, which can be achieved with the best activated carbons specially developed for the EDLC application. Fairly good correlation between the surface area and the electrostatic capacitance of electrode materials is revealed resulting in the capacitance of electric double layer of graphene, graphene-containing and activated carbon materials tested in this work to be close to 0.052 F/m^2 .

З чотирьох типів графенових матеріалів і чотирьох на основі активованого вугілля, наданих різними виробниками, а також сажі компанії Cabot та їхніх композицій виготовлено та випробувано електроди в електрохімічних конденсаторах подвійного електричного шару (EDLC). Встановлено, що питома ємність електродів на графеновій основі та стабільність ємності зі збільшенням струму поступаються значенням, які можна досягти із найліпшим активованим вугіллем, спеціально розробленим для застосування EDLC. Було виявлено достатньо хорошу кореляцію між площею поверхні й електростатичною ємністю електродних матеріалів. Показано, що ємність електричного подвійного шару з графену, графеновмісних матеріалів і активованого вугілля, що вивчалися в даній роботі, становить $0,052 \text{ Ф/м}^2$.

Четыре типа материалов на основе графена и четыре на основе активированных углей, полученных от различных производителей, а также специальная сажа компании Cabot и композиции на основе всех этих материалов испытаны в качестве электродов конденсаторов двойного электрического слоя (EDLC). Найдено, что удельная электростатическая ёмкость и поддержание ёмкости с увеличением тока при использовании графеновых электродов проигрывают значениям, которые можно достичь при исполь-

зовании лучших образцов активированных углей, специально разработанных для применений в EDLC. Получена достаточно хорошая корреляция между удельной поверхностью электродных материалов и их электростатической ёмкостью, что даёт для графенов, графеносодержащих материалов и активированных углей, которые были изучены в данной работе, величину ёмкости двойного электрического слоя порядка $0,052 \text{ Ф/м}^2$.

Key words: supercapacitor (ionistor), graphene materials, activated carbon, energy storage.

Ключові слова: суперконденсатор (іоністор), графенові матеріали, активоване вугілля, енергозбереження.

Ключевые слова: суперконденсатор (ионистор), графеновый материал, активированный уголь, энергосбережение.

(Received 24 September, 2019)

1. INTRODUCTION

Since the Nobel Prize award in 2010, the scientific community is being interested in graphene [1] and, in particular, in its various applications [2]. In this work, we will focus on possible applications of graphene in energy storage technologies [3–5], namely, in electrodes of electrochemical double layer capacitors (EDLC) also known as supercapacitors or ultracapacitors. In today's EDLC technology, various activated (nanoporous) carbons are used as major electrode components, and below, it will be verified whether graphene can successfully replace them or can it be used as a complementary material to improve the electrode characteristics.

EDLC, which appeared as commercial energy storage devices about 40 years ago, now enter more and more market niches like hybrid transport, wind turbines, consumer electronics, *etc.* [6, 7]. Though EDLC can store much less energy than batteries, they have an obvious advantage over all types of batteries by their power density and efficiency, quick charge, number of charge-discharge cycles and operating temperature range. This performance is due to the combination of huge surface area of EDLC electrodes and very low internal resistance of the EDLC electrochemical system [8]. The latter, in its turn, results from the absence of any charge or mass transfer through the electrode–electrolyte interface, which is a common process in batteries. In EDLC, the energy stores due to charge separation at this interface, and the speed of the charge separation process is limited by the electrolyte diffusion only [9, 10]. So, bearing in mind the very high surface area and conductivity of graphene (of the order of $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ and $2 \cdot 10^5 \text{ S/m}$, respectively

[11, 12]), the material looks promising to provide large capacitance and low internal resistance of EDLC if being used as the major electrode component or, at least, as a complementary one [13].

In this work, we will focus on the results of electrochemical studies of EDLC comprising graphene as an active electrode material in both electrodes, though there are also a good number of works, wherein graphene is used to form the anode material in various types of Li [14, 15] or Na [16] batteries. Methods for obtaining graphene will not be discussed either, though in many cases the material performance depends on the synthetic method.

2. EXPERIMENTAL

The following nanostructured carbons have been studied:

- G250H graphene from SinoCarbon Innovation & Investment Co., Ltd. (China), denoted below as GH;
- x GnPC750 graphene from XG Science, Inc. (USA), denoted below as x Gn;
- C2087/rGOB006/Pw reduced graphene oxide from Graphenea (Spain), denoted below as r GO;
- a sample of mechanically obtained graphene powder from Yunasko laboratory (Ukraine), denoted below as GY;
- M120 carbon black from Cabot Corporation (USA), denoted below as CB;
- YP50F activated carbon from Kuraray Chemical Co., Ltd (Japan), denoted below as Y5;
- YP80F activated carbon from Kuraray Chemical Co., Ltd (Japan), denoted below as Y8;
- HDLC 20B STUW activated carbon from Haycarb PLC (Sri Lanka), denoted below as HC;
- EliteC activated carbon from Calgon Carbon Corporation, denoted below as EC.

Surface area and pore size distribution of all the materials were studied with the use of isotherms of nitrogen gas sorption–desorption at 77 K that were obtained with NOVA 2200 analyser (Quantachrome, USA). The carbon specimens were kept in vacuum of $1 \cdot 10^{-4}$ Torr at 180°C for 4 hours before the measurements. The DFT method was used to study the micro- and mesoporous structure, and BET method was also involved for comparison purposes. Separately, the sorption of CCl_4 vapour at room temperature was measured to see the share of pores larger than 0.63 nm as was recommended in [17, 18].

Electrochemical characteristics of graphenes, activated carbons, carbon black and their mixtures were studied in EDLC prototypes with the use of Arbin SCTS5-25 test bench for capacitance, internal resistance and self-discharge measurements, or Voltalab-80 PGZ 402 for

impedance and cyclic voltammetry measurements. Capacitance, internal resistance and self-discharge values were evaluated according to IEC62391 standard [19] followed by recalculating the capacitance values per unit mass or volume of the prototype active electrodes and internal resistance per 1 sq.cm of the electrode visible area.

Active electrodes were manufactured by roller pressing the mixture of the corresponding carbon powder (graphene and/or activated carbon) with PTFE binder. The binder content was 7% of the total electrode mass. The only exceptions were CB electrodes that were manufactured by coating method with PVDF binder since the roller pressing could not provide the proper mechanical strength. In most cases, the electrodes of 100 μm thick were manufactured except the $x\text{Gn}$ and CB materials; in these cases, we could prepare the electrodes of 200 μm thick ($x\text{Gn}$) or 40 μm thick (CB) only. The electrode tapes thus made were laminated onto the aluminium foil that was used as the current collector. The foil was preliminarily treated by electric-spark deposition of graphite [20] and covered by a thin layer of carbon black/PVDF mixture to improve the conductivity and adhesion between the active electrode layer and current collector. Electrode footprint on the collector was 30 $\times$ 50 mm, and electrodes thus manufactured were dried in vacuum at 220 $^{\circ}\text{C}$ (except CB-based ones, which were dried at 150 $^{\circ}\text{C}$) for 12 hours followed by fabricating the EDLC prototypes in a dry glove box. Each EDLC prototype comprised a pair of electrodes, positive and negative, interleaved with a porous cellulosic film (separator, TF4530 produced by Nippon Kodoshi), impregnated with organic electrolyte (1M Et_4NBF_4 in acetonitrile, produced by BASF) and hermetically sealed in a laminated aluminium shell. At least, three prototypes were fabricated with each type of electrodes.

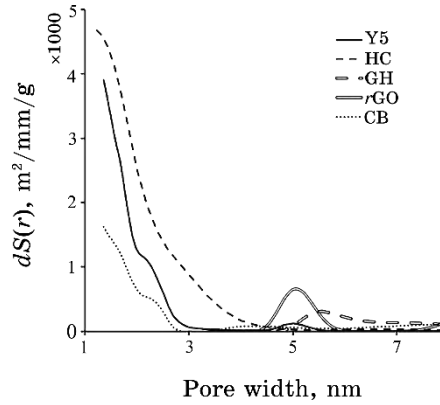


Fig. 1. Increments of specific surface area *vs* pore width for some selected carbons (DFT study).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Porosity of carbon materials and electrode properties

Figure 1 illustrates the differential surface area *vs.* pore size in some of the tested materials selected for comparison purposes. We have chosen the pore width exceeding 1 nm, since accordingly to our data, these pores are of major interest for EDLC with organic electrolytes and, in particular, for EDLC application under high load conditions. As can be seen from Fig. 1, the Y5, Y8, HC and EC activated carbons (all are used in the EDLC industry) have the main porosity at the boundary between micro- and mesopores, namely, of about 1–3 nm with some minor contribution from larger pores. Graphene materials have more significant contribution from mesoporosity. This can also be seen in more detail from Table 1, wherein the data obtained with the use of BET or DFT methods are listed. Some differences between the surface values may be accounted for different calculation techniques used in BET and DFT models to treat the sorption–desorption curves [21]. The general result is that graphene materials have larger medium pore width (except the α Gn sample) and obviously less total surface area than activated carbons or CB. In our further discussion, we will refer to DFT results since they correlate with capacitance measurements much better than BET data, as was also discussed in detail in [22].

All the materials and their combinations were used to fabricate the EDLC electrodes as described in Sec. 3.2, and the electrode compositions and characteristics are listed in Table 2. The GH graphene could not be used as a single active material because of the poor mechanical strength of GH-based electrodes (even at increased binder content)

TABLE 1. Characteristics of pore structure of carbon materials under study.

Carbon powder	BET data	DFT data	
	Specific surface area, m ² /g	Specific surface area, m ² /g	Medium pore width, nm
Y5	2013	2174	1.4
Y8	2505	2418	2.5
HC	1733	2144	1.6
EC	1755	2040	1.4
GH	695	805	5.6
α Gn	826	985	1.4
<i>r</i> GO	446	446	5.2
GY	1350	1440	5.1
CB	1583	1965	1.4

TABLE 2. Electrode composition and density.

Electrode material	No.	Electrode composition ¹	Activated carbon, % wt.	Graphene or CB, % wt.	Electrode density, g/cc
Activated carbon	1	1:0[Y5:0]	Y5, 46.5	—	0.67
	2	1:0[Y8:0]	Y8, 93	—	0.50
	3	1:0[HC:0]	HC, 93	—	0.62
	4	1:0[EC:0]	EC, 93	—	0.65
Graphene	5	0:1[0: <i>x</i> Gn] ²	—	<i>x</i> Gn, 93	0.73
	6	0:1[0: <i>r</i> GO]	—	<i>r</i> GO, 93	0.64
	7	0:1 [0:GY]	—	GY, 93	0.71
Carbon black	8	0:1[0:CB] ³	—	CB, 85	0.68
Mixture of two active materials	9	9:1[Y8:GH]	Y8, 83	GH, 10	0.48
	10	1:1[Y8:GH]	Y8, 46.5	GH, 46.5	0.36
	11	9:1[HC:GH]	HC, 83	GH, 10	0.56
	12	9:1[HC: <i>x</i> Gn]	HC, 83	<i>x</i> Gn, 10	0.63
	13	1:1[HC: <i>x</i> Gn]	HC, 46.5	<i>x</i> Gn, 46.5	0.72
	14	1:1[Y8: <i>r</i> GO]	Y8, 46.5	<i>r</i> GO, 46.5	0.60
	15	1:1[Y8:CB]	Y8, 46.5	CB, 46.5	0.62

Note: ¹Electrode composition as 9:1[HC:GH] denotes the ratio between activated carbon and another active electrode component, *e.g.*, here the ratio between HC and GH is 9:1 by mass. ²These electrodes were manufactured of 200 μm thick. ³These electrodes were manufactured of 40 μm thick with 15% wt. of PVDF binder.

and, therefore, it was used in combination with activated carbon. In our opinion, it may be accounted for the significant heterogeneity of the GH powder and the tendency to aggregation of two-dimensional graphene units. From Table 2, it can also be seen that adding this powder to the electrode composition reduces the electrode density.

3.2. Electrochemical characteristics of EDLC prototypes

Capacitance, internal resistance, their product (RC - or time-constant, in s) and a decrease in capacitance with an increase in current ($-dC/dI$ slope) were measured for all the EDLC prototypes manufactured as described in Sec. 2. Capacitance and internal resistance were determined by charging–discharging the prototypes with a constant current value within the voltage range between the rated (upper) voltage, U_{max} , and half of this voltage, $U_{\text{min}} = 0.5U_{\text{max}}$ (*e.g.*, see a typical charge–discharge curve in Fig. 2). The internal resistance, R_{DC} (in Ω), was evaluated from the voltage drop (or IR -drop) when switching the discharge current, I , according to Eq. (1):

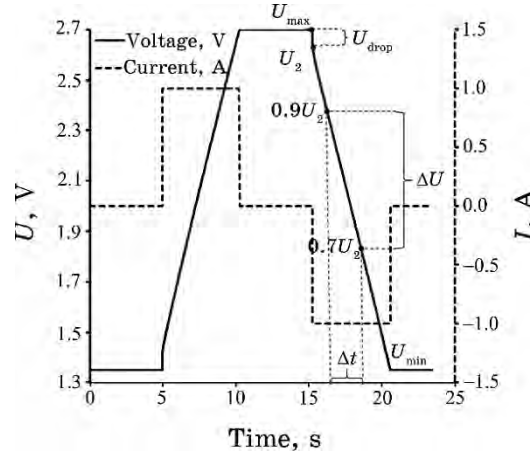


Fig. 2. Typical charge–discharge curves used to evaluate the characteristics of EDLC prototypes (here with Y8 electrodes).

$$R_{DC} = \frac{U_{\max} - U_2}{I}, \quad (1)$$

The capacitance C was evaluated from the discharge curve according to Eq. (2):

$$C = \frac{I \Delta t}{\Delta U}. \quad (2)$$

(see notations in Fig. 2).

Charge–discharge cycling was performed with a stepwise increase in $U_{\max}$ value from 1.5 V to 2.7 V, the steps being of 0.2–0.3 V. The cycling current was changed from 0.5 A to 4.0 A with increments of 0.5 A. Eight charge–discharge cycles were performed at each current value followed by averaging the capacitance and resistance values obtained. These stepwise measurements enabled to monitor the changes in capacitance and resistance values with an increase in voltage and current, and thus, to determine the range of stable EDLC performance. As a result, it was found that 2.7 V may be considered as the maximum working (rated) voltage for all the EDLC prototypes except the 1:1[Y8:GH] one, which demonstrated a steep increase in resistance above 2.3 V and a decrease in capacitance above 2.5 V. Therefore, for this prototype, the working voltage was chosen as 2.3 V. For all the materials tested, the total number of charge–discharge cycles was at least 500 with no visible deterioration of their characteristics.

For correct comparison of various electrode materials in EDLC prototypes, their specific characteristics will be used. Namely, the gravi-

metric capacitance (in F/g) or volumetric capacitance (in F/cc) will be referred to the mass of active material in one electrode or to the electrode volume, respectively. The internal resistivity (in $\Omega\cdot\text{cm}^2$) will be referred to 1 cm^2 of visible electrode surface. The values of specific capacitance and internal resistivity thus obtained are listed in Table 3.

As can be seen from Table 3, graphene materials demonstrate rather low capacitance as compared with commercially available Y5, Y8, HC or EC activated carbons even if being mixed with them. Besides, capacitance retention with an increase in current (see the last column in Table 3) is also significantly better in case of activated carbons. This can probably be due to a significant share of graphene oxide in the graphene materials tested. The CB-based electrodes demonstrate better performance that is close to activated carbons. An increase in volumetric capacitance by 14% (from 57 F/cm³ to 65 F/cm³) when mixing the Y8 carbon with CB may be accounted for filling in the voids among the Y8 carbon grains of a few micron size with nano-quasi-spherical CB particles that does not result in a significant increase in electrode volume, though increasing the capacitance. Another positive effect of

TABLE 3. Characteristics of EDLC prototypes.

Elec- trode material	No ·	Electrode composition ¹	Gravimetric capacitance, F/g	Volumetric capacitance, F/cm ³	Resistivity, $\Omega\cdot\text{cm}^2$	Slope, $-dC/dI$
Activated carbon	1	1:0[Y5:0]	115	71	1.08	0.06
	2	1:0[Y8:0]	130	57	0.85	0.04
	3	1:0[HC:0]	112	64	0.94	0.08
	4	1:0[EC:0]	104	63	1.09	0.07
Graphene	5	0:1[0: <i>x</i> Gn]	57	39	1.14	0.32
	6	0:1[0: <i>r</i> GO]	32	19	1.63	0.20
	7	0:1[0:GY]	84	55	0.80	0.13
Carbon black	8	0:1[0:CB]	111	64	0.77	0.03
Mixture of two materials	9	9:1[Y8:GH]	123	55	1.32	0.17
	10	1:1[Y8:GH]	84	28	3.71	0.36
	11	9:1[HC:GH]	113	59	1.45	0.11
	12	9:1[HC: <i>x</i> Gn]	111	65	0.97	0.09
	13	1:1[HC: <i>x</i> Gn]	83	56	1.13	0.19
	14	1:1[Y8: <i>r</i> GO]	82	46	0.99	0.08
	15	1:1[Y8:CB]	113	65	0.73	0.07

Note: ¹The same notations as in Table 2.

such a combination is a decrease in the internal resistance.

3.3. Correlation between the electrode surface area and EDLC capacitance

If the predominant part of electrode nanopores is accessible for the electrolyte, one may expect the electrostatic capacitance to correlate with the surface area of carbon materials used in the electrodes [23, 24]. This hypothesis has been checked for 15 electrode compositions (see those listed in Tables 2 and 3) taking into account the material surface area as listed in Table 1. If the electrode was manufactured from the mixture of two active materials, the total surface area was calculated assuming their additive shares, *e.g.*, for the 9:1[Y8:GH] mixture the surface area was calculated as $0.9 \cdot 2418 \text{ m}^2/\text{g} + 0.1 \cdot 805 \text{ m}^2/\text{g} = 2257 \text{ m}^2/\text{g}$. The resulting plots of specific capacitance vs specific surface area are shown in Fig. 3 (gravimetric) and Fig. 4 (volumetric). It is worth noting that we have used the DFT data from Table 1, as they better correlate with the capacitance than BET results, and the 0,0 point (the origin) has also been included as being obvious.

The surface area values in m^2/cm^3 in Fig. 4 have been evaluated from the experimentally obtained values in m^2/g , mass of carbon material in the electrode and electrode density as listed in Table 2. In Figures 3 and 4, diamonds are referred to graphenes or CB, black circles are referred to activated carbons, and hollow circles are referred to mixtures of two active materials. As can be seen from Figs. 3 and 4, the correlation between capacitance (C) and surface area (S) is fairly well with the accuracy of approximation, χ^2 , being of 0.964 or 0.955, respectively. Therefore, the k coefficient in equation $C = kS$ describes the capacitance of electric double layer in the EDLC under study comprising various carbon electrodes and acetonitrile-based electrolyte. The values of this coefficient are as follows: $k = 0.050 \text{ F/m}^2$ (gravimetric) or $k = 0.054 \text{ F/m}^2$ (volumetric) resulting in the mean value of $0.052 \pm 0.002 \text{ F/m}^2$ (or $5.2 \pm 0.2 \mu\text{F/cm}^2$) for the capacitance of electric double layer. It should be noted that this value is lower than the value of 0.094 F/m^2 obtained in [18] for 28 porous carbons in similar electrolyte. The difference probably reflects the different origin of carbons studied in [18] and in this work.

In contrast to Figs. 3 and 4, there is no visible correlation between the capacitance and volume of CCl_4 vapour absorbed by the carbon except for the activated carbons of similar origin and pore size distribution with the accuracy of approximation, χ^2 , exceeding 0.98 (see Fig. 5). This may reflect the fact that the pores larger than 0.63 nm are not the only factor responsible for the electrostatic capacitance. Morphology of nanostructured materials can probably influence significantly their characteristics (see also Sec. 3.4).

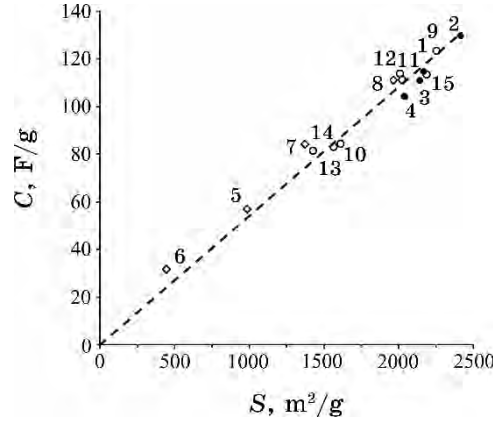


Fig. 3. Plot of gravimetric capacitance of carbon materials as listed in Tables 2 and 3 *vs* their specific surface area.

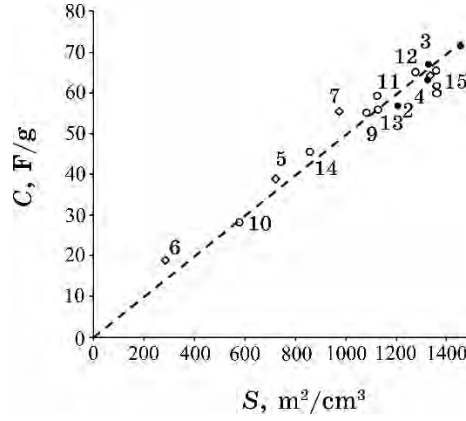


Fig. 4. Plot of volumetric capacitance of carbon materials as listed in Tables 2 and 3 *vs* their surface area referred to the electrode volume.

3.4. Theoretical capacitance of graphene electrode

Let us consider the ‘ideal’ graphene electrode looking like a ‘graphene comb’ [25], wherein the graphene sheets play the role of a row of teeth in a conventional comb (see Fig. 6). The minimal distance between the adjacent graphene sheets may be assumed to be approximately 1 nm [26, 27], which is sufficient for impregnating the electrode with an organic electrolyte [28]. For such a graphene comb configuration, the contribution from basal planes to the total area (hence, capacitance) is obviously dominant, even if one takes into account that the double-layer capacitance of the edge orienta-

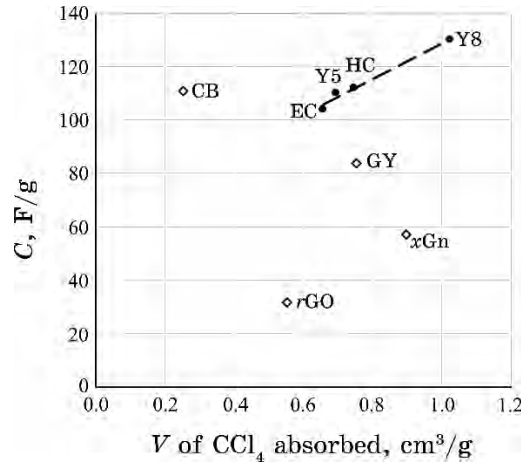


Fig. 5. Plot of capacitance of carbon materials *vs* the volume of CCl₄ absorbed.

tion of graphite was found to be much higher than that of the basal layer [29]. On the other hand, carbons with similar specific surface area but with different morphology and, in particular, higher ratio of edge/basal orientations would reach higher capacitance [30–32], and this fact may probably explain the difference between two values (0.052 F/m² or 0.094 F/m²) mentioned above.

Now, to evaluate the capacitance of a graphene sheet, it is worth noting that approximately a half of its surface area can form the image charge to compensate the charge of ions in the electric double layer [33]. This model agrees in general with experimental results and conclusions made by Kötz *et al.* [33, 34] who suggested the capacitance saturation might occur in case of very thin carbon walls. Therefore, the maximum used surface area of graphene sheets can hardly exceed 1315 m²/g. Now, it is easy to show that this results in the specific capacitance values of 69 F/g and 52 F/cm³, if the value of 0.052 F/m², as obtained experimentally above, is chosen for electric double layer capacitance. If the value of 0.059 F/m², as was obtained in Ref. [34] for the electric double layer capacitance at the graphite basal plane, is cho-

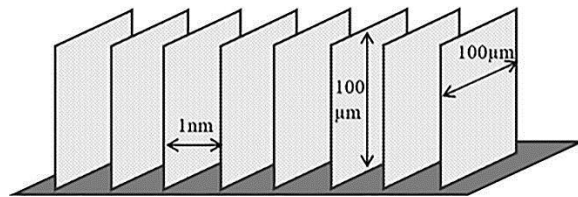


Fig. 6. Graphene electrode modelled as a ‘comb’ of graphene sheets.

sen, the specific capacitance can approach the values of 78 F/g and 59 F/cm³. These values agree fairly well with the maximum experimental values of 84 F/g and 55 F/cm³ obtained for GY graphene (see No.7 in Table 3). Other graphene materials tested in this work demonstrate yet lower capacitance and worse capacitance retention with an increase in discharge current (see the last column in Table 3), probably, due to high content of oxygen-containing groups and/or significant aggregation. Higher capacitance of CB electrodes can be accounted for the nanoporous structure of this specialty carbon black material similar to typical activated carbons (*e.g.*, compare the characteristics of CB and HC in Tables 1 and 3).

It should be noted that both theoretical and experimental values obtained in this work are significantly lower than maximum theoretical capacitance of 550 F/g [35] obtained for ionic liquids (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate) with an assumption that the entire surface of a graphene sheet can accumulate the charge and choosing the electric double layer capacitance as high as 0.21 F/m². However, taking into account the data obtained in [21] and in this work, both these assumptions look overestimated. Experimental capacitance values obtained for graphene-based electrodes in organic electrolytes do not normally exceed 100 F/g [36], though for additionally activated graphene materials yet larger surface area can be obtained resulting in the capacitance value of 166 F/g [12] or even 220 F/g [36].

However, additional activation of graphene can hardly be economically justified and, therefore, we agree with a conclusion made in Ref. [36]: ‘... the large majority of graphene-like materials cannot yet compete with the cheaper and well-established activated carbons.’.

4. CONCLUSIONS

Surface area of graphene materials tested in this work and in some other works is much lower than the theoretical value of 2630 m²/g or values reached by the best commercial activated carbons, and the difference can probably be accounted for the significant aggregation of single graphene sheets and/or predominantly mesoporous structure of graphene based materials.

Specific capacitance of graphene-based electrodes and capacitance retention with an increase in current are inferior to the values that can be reached with the best activated carbons specially developed for EDLC application.

Capacitance of electric double layer of graphene, graphene-containing, and activated carbon materials tested in this work is close to 0.052 F/m².

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from the National Academy of Science of Ukraine to projects #8 and #11 on nanostructured materials for energy storage devices based on supercapacitors is highly acknowledged.

REFERENCES

1. K. S. Novoselov, V. I. Falko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, *Nature*, **490**: 192 (2012); <https://doi.org/10.1038/nature11458>.
2. E. P. Randviir, D. A.C. Brownson, and C. E. Banks, *Materials Today*, **17**: 426 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.06.001>.
3. X. Zang, *Graphene: Fabrication, Characterizations, Properties and Applications* (Eds. Hongwei Zhu et al.). Ch. 7. *Graphene-Based Flexible Energy Storage Devices* (London–Chennai: Academic Press: 2018), p. 175; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812651-6.00007-0>.
4. Y. Dong, Z. Wu, W. Ren, H.-M. Cheng, and X. Bao, *Science Bulletin*, **30**: 724 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.04.010>.
5. Y. Yang, C. Han, B. Jiang, J. Iocozzia, C. He, D. Shi, T. Jiang, and Z. Lin, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **102**: 1 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.mser.2015.12.003>.
6. M. Lu, F. Beguin, and E. Frąckowiak, *New Materials for Sustainable Energy and Development. Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications* (Wiley-VCH: 2013).
7. J. M. Miller, *Ultracapacitor Applications, Institution of Engineering and Technology* (Stevanage: 2011).
8. B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* (Springer: 2013).
9. O. N. Kalugin, V. V. Chaban, V. V. Loskutov, and O. V. Prezhdo, *Nano Lett.*, **8**: 2126 (2008); <https://doi.org/10.1021/nl072976g>.
10. Y. Maletin, V. Strelko, N. Stryzhakova, S. Zelinskyi, A. B. Rozhenko, D. Gromadsky, V. Volkov, S. Tychina, O. Gozhenko, and D. Drobny, *Ener. & Env. Res.*, **3**: 156 (2013); <https://doi.org/10.5539/eer.v3n2p156>.
11. A. Peigney, A. Laurent, Ch. E. Flahaut, R. R. Bacsa, and A. Rousset, *Carbon*, **39**: 507 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00155-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00155-X).
12. R. Raccichin, A. Varzi, S. Passerini, and B. Scrosati, *Natural Materials*, **22**: 271 (2014); <https://doi.org/10.1038/nmat4170>.
13. Q. Ke and J. Wang, *J. Materiomics*, **2**: 37 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.01.001>.
14. J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, and J. S. Xue, *Science*, **270**: 590 (1995); <https://doi.org/10.1126/science.270.5236.590>.
15. O. Vargas, Á. Caballero, and J. Morales, *Electrochim. Acta*, **130**: 551 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.037>.
16. Y.-X. Wang, S.-L. Chou, H.-K. Liu, and S.-X. Dou, *Carbon*, **57**: 202 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.01.064>.
17. A. García-Gómez, G. Moreno-Fernández, B. Lobato, and T. A. Centeno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**: 15687 (2015); <https://doi.org/10.1039/C5CP01904D>.

18. T. A. Centeno, O. Sereda, and F. Stoeckli, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**: 12403 (2011); <https://doi.org/10.1039/C1CP20748B>.
19. *International Standard IEC 62391-2. Fixed Electric Double-Layer Capacitors for Use in Electronic Equipment* (2006).
20. Y. A. Maletin, S. M. Podmogilny, N. G. Stryzhakova, A. A. Mironova, V. V. Danylin, and A. Y. Meletin, *Electrochemical Double Layer Capacitor*, United States Patent US20080151472A1 (2007).
21. B. Lobato, L. Suarez, L. Guardia, and T. A. Centeno, *Carbon*, **122**: 434 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.083>.
22. T. A. Centeno and F. Stoeckli, *Carbon*, **48**: 2478 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.03.020>.
23. N. Jäcke, M. Rodner, A. Schreiber, J. Jeongwook, M. Zeiger, M. Aslan, D. Weingarth, and V. Presser, *J. Power Sources*, **326**: 660 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.015>.
24. F. Stoeckli and T. A. Centeno, *J. Mater. Chem. A*, **1**: 6865 (2013); <https://doi.org/10.1039/C3TA10906B>.
25. J. J. Yoo, K. Balakrishnan, J. Huang, V. Meunier, B. G. Sumpter, A. Srivastava, M. Conway, A. L. M. Reddy, J. Yu, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, *Nano Lett.*, **11**: 1423 (2011); <https://doi.org/10.1021/nl200225j>.
26. N. Jäckel, P. Simon, Y. Gogotsi, and V. Presser, *ACS Energy Lett.*, **1**: 1262 (2016); <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.6b00516>.
27. J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P. L. Taberna, *Science*, **313**: 1760 (2006); <https://doi.org/10.1126/science.1132195>.
28. M. Nakamura, N. Sato, N. Hoshi, and O. Sakata, *Chem. Phys. Chem.*, **12**: 1430 (2011); <https://doi.org/10.1002/cphc.201100011>.
29. J.-P. Randin and E. Yeager, *J. Elec. Chem. & Inter. Electrochem.*, **36**: 257 (1972); [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(72\)80249-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(72)80249-3).
30. J.-P. Randin and E. Yeager, *J. Elec. Chem. & Inter. Electrochem.*, **58**: 313 (1975); [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(75\)80089-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(75)80089-1).
31. T. Kim, S. Lim, K. Kwon, S.-H. Hong, W. Qiao, C. K. Rhee, S.-H. Yoon, and I. Mochida, *Langmuir*, **22**: 9086 (2006); <https://doi.org/10.1021/la061380q>.
32. D. Qu, *J. Power Sources*, **109**: 403 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00108-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00108-8).
33. Y. Maletin, N. Stryzhakova, S. Zelinskyi, S. Chernukhin, D. Tretyakov, and S. Tychina, *Int. J. Sc. & Eng. Inv.*, **7**: 146 (2018); <http://www.ijsei.com/papers/ijsei-77918-24.pdf>.
34. M. Hahn, M. Baertschi, O. Barbieri, J.-C. Sauter, R. Kotz, and R. Gallay, *Electrochemical and Solid-State Lett.*, **7**: A33 (2004); <https://doi.org/10.1149/1.1635671>.
35. Ji Chen, Chun Li, and Gaoquan Shi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**: 1244 (2013); <https://doi.org/10.1021/jz400160k>.
36. Y. Huang, J. Liang, and Y. Chen, *Small*, **8**: 1 (2012); <https://doi.org/10.1002/smll.201102635>.

PACS numbers: 61.46.Hk, 63.22.Np, 68.65.Ac, 78.30.-j, 81.05.U-, 82.80.Gk

Наблюдение алмазо- и графитоподобных наноструктур в спектрах комбинационного рассеяния наногетероструктур $\text{MoS}_2\text{—C}$

Н. Е. Корниенко¹, А. П. Науменко¹, Л. М. Куликов²

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
физический факультет,
ул. Владимирская, 64/13,
01601 Киев, Украина

²Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3,
03142 Киев, Украина

Проведено сравнительное изучение спектров комбинационного рассеяния (КР) при возбуждении лазерным излучением с $\lambda_L = 488$ нм и 632,8 нм микронных частиц слоистого природного дисульфида молибдена $2H\text{-MoS}_2$ и новых наногетероструктур (НГС) $\text{MoS}_2\text{—C}$, полученных модифицированным методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) в виде графеноподобных наночастиц MoS_2 , содержащих 0,5 и 1,0 масс.% углерода. Показано существование примесей углерода в микронных частицах природного MoS_2 , что проявляется в существовании в их спектрах КР колебательных полос, характерных для графито- и алмазоподобных структур. Детальный численный анализ формы наблюдаемых D - и G -полос в спектрах КР НГС $\text{MoS}_2\text{—C}$, включая их разложения на составные спектральные компоненты, а также сравнение с эталонными спектрами детонационных наноалмазов (~ 5 нм) и разупорядоченного графита, позволили установить наличие колебательных полос графитоподобной ($1335\text{--}1680\text{ см}^{-1}$) и алмазоподобной ($1180\text{--}1319\text{ см}^{-1}$) структур. Проанализировано усложнение спектров этих структур с возникновением дополнительных спектральных компонент $\sim 1480\text{ см}^{-1}$ и $1240\text{--}1260\text{ см}^{-1}$ в результате процессов удвоения размеров элементарных ячеек MoS_2 . Проведена идентификация всех наблюдаемых спектральных компонент MoS_2 и углеродных наноструктур. Для надёжного разделения близких колебательных полос графитоподобных структур $G(\mathbf{k})$ на границах зоны Бриллюэна (ЗБ) и алмазоподобных структур D использована новая методология: при уменьшении размеров и разупорядочении алмазо- и графитоподобных структур частоты D -полос уменьшаются, а частоты $G(\mathbf{k})$ -полос возрастают. Показано, что частоты D -полос алмазоподобных наноструктур $1301\text{--}1309\text{ см}^{-1}$ не зависят от λ_L в от-

личие от дисперсии частот полос $G(\mathbf{k})$. Впервые установлено значительное влияние резонансного излучения 632,8 нм на структуру и свойства изучаемых НГС $\text{MoS}_2\text{-C}$. Это проявляется в упорядочении алмазо- и графитоподобных структур и сильных изменениях интенсивности фундаментальных колебательных полос ν_1 и ν_3 MoS_2 , наблюдении линий акустических колебаний и аномальном усилении полос обертонов и суммарных тонов, а также сильном возрастании широкополосного фона. Установлено усиление полос D алмазоподобной структуры и упорядочение графитовой структуры при возрастании содержания углерода в НГС $\text{MoS}_2\text{-C}$.

Проведено порівняльне вивчення спектрів комбінаційного розсіяння (КР) при збуренні лазерним випроміненням із $\lambda_L = 488$ нм і 632,8 нм мікронних частинок природнього шаруватого дисульфиду молібдену $2H\text{-MoS}_2$ та нових наногетероструктур (НГС) $\text{MoS}_2\text{-C}$, одержаних модифікованого методом хемічного осадження з газової фази (CVD) у вигляді графеноподібних наночастинок MoS_2 , що містять 0,5 і 1,0 мас. % Карбону. Показано наявність домішок вуглецю в мікронних частинках природнього MoS_2 , що проявляється в наявності в їхніх спектрах КР коливних смуг, характерних для графіто- та діамантоподібних структур. Детальна чисельна аналіза форми спостережуваних D - і G -смуг у спектрах КР НГС $\text{MoS}_2\text{-C}$, включаючи розкладання їх на складові спектральні компоненти, а також порівняння з еталонними спектрами детонаційних нанодіамантів (~ 5 нм) і розупорядкованого графіту, уможливили встановити наявність коливних смуг графітоподібної ($1335\text{--}1680\text{ см}^{-1}$) і діамантоподібної ($1180\text{--}1319\text{ см}^{-1}$) структур. Проаналізовано ускладнення спектрів цих структур із виникненням додаткових спектральних компонент $\sim 1480\text{ см}^{-1}$ і $1240\text{--}1260\text{ см}^{-1}$ у результаті процесів подвоєння розмірів елементарних комірок MoS_2 . Проведено ідентифікацію всіх спостережуваних спектральних компонент MoS_2 і вуглецевих наноструктур. Для надійного відокремлення близьких коливних смуг графітоподібних структур $G(\mathbf{k})$ на межах Бріллюєнної зони й діамантоподібних структур D використано нову методологію: при зменшенні розмірів і розупорядкуванні діаманто- та графітоподібних структур частоти D -смуг зменшуються, а частоти $G(\mathbf{k})$ -смуг зростають. Показано, що частоти D -смуг діамантоподібних наноструктур $1301\text{--}1309\text{ см}^{-1}$ не залежать від λ_L на відміну від дисперсії частот смуг $G(\mathbf{k})$. Уперше встановлено значний вплив резонансного випромінення у 632,8 нм на структуру та властивості досліджуваних НГС $\text{MoS}_2\text{-C}$. Це проявляється в упорядкуванні діаманто- та графітоподібних структур і сильних змінах інтенсивності фундаментальних коливних смуг ν_1 і ν_3 MoS_2 , спостереженні ліній акустичних коливань і аномальному посиленні смуг обертонів і сумарних тонів, а також сильному зростанні широкосмугового тла. Встановлено посилення смуг D діамантоподібної структури й упорядкування графітової структури при зростанні змісту Карбону в НГС $\text{MoS}_2\text{-C}$.

A comparative study of the Raman spectra is carried out upon the excitation by laser radiation with $\lambda_L = 488$ nm and 632.8 nm of micron particles of the natural layered molybdenum disulphide $2H\text{-MoS}_2$ and new nanoheterostructures (NHS) $\text{MoS}_2\text{-C}$ obtained by the modified method of chemical vapour deposition (CVD) in the form of graphene-like MoS_2 nanoparticles containing 0.5 and 1.0 wt.% of carbon. The existence of carbon impurities in micron

particles of the natural MoS₂ is shown, and this is manifested in the existence in their Raman spectra characteristic vibrational bands of the graphite-like and diamond-like structures. A detailed numerical analysis of the shape of the observed Raman bands, *D* and *G*, of the MoS₂-C NHSs, including their decomposition into spectral components, as well as a comparison with the reference spectra of detonation nanodiamonds (~ 5 nm) and disordered graphite, reveal the presence of vibrational bands of graphite-like (1335–1680 cm⁻¹) and diamond-like (1180–1319 cm⁻¹) structures. The complication of the spectra of these structures with the appearance of additional spectral components at ~ 1480 cm⁻¹ and 1240–1260 cm⁻¹ because of the doubling of the MoS₂ unit cell sizes is analysed. All observed spectral components of the MoS₂ and carbon nanostructures are identified. To reliably separate the close vibrational bands of graphite-like structures, *G*(**k**), at the boundaries of the Brillouin zone (BZ) and diamond-like structures, *D*, a new methodology is used; when the sizes are decreased and there is disordering of the diamond and graphite-like structures, the Raman shifts of *D*-bands decrease, but the Raman shifts of *G*(**k**)-bands increase. As shown, the Raman shifts of 1301–1309 cm⁻¹ *D*-bands of diamond-like nanostructures are independent on λ_L , in contrast to the Raman shift dispersion for *G*(**k**)-bands. For the first time, a significant influence of resonance radiation of 632.8 nm on the structure and properties of the studied MoS₂-C NHSs is established. This is manifested in the ordering of the diamond-like and graphite-like structures and strong changes in the intensity of fundamental vibrational bands ν_1 and ν_3 of MoS₂, observation of lines of acoustic vibrations and anomalous amplification of overtone bands and total tones as well as a strong increase in broadband background. Strengthening of the *D*-bands of the diamond-like structure and the ordering of the graphite structure with increasing carbon content in MoS₂-C NHSs are established.

Ключевые слова: наногетероструктуры, дисульфид молибдена, углерод, спектры комбинационного рассеяния, *D*- и *G*-полосы, структура колебательных полос, алмазоподобные и графитоподобные наноструктуры.

Ключові слова: наногетероструктури, дисульфід молібдену, Карбон, спектри комбінаційного розсіяння, *D*- і *G*-смуги, структура коливних смуг, діамантоподібні та графітоподібні наноструктури.

Key words: nanoheterostructures, molybdenum disulphide, carbon, Raman spectra, *D*- and *G*-bands, vibrational band structure, diamond-like and graphite-like nanostructures.

(Получено 28 октября 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что уникальные физические, химические и физико-химические свойства неорганических структурных аналогов графена — нанокристаллических полупроводниковых двумерных

(2D) дихалькогенидов d -переходных металлов ($2H-MX_2$; $M = Mo, Nb, Zr, W, Ta, Hf, Re$; $X = S, Se, Te$) определяются особенностями двумерного строения. Их структурно и поверхностно управляемые свойства могут быть существенно изменены в результате перехода в нанокристаллическое состояние [1]. В последнее время значительное внимание уделяется разработкам многочисленных нанокомпозигов (гибридных наноматериалов или систем) — вандер-Ваальсовых наногетеро(гомо)структур различных размерностей ($2D/2D$, $2D/1D$, $2D/0D$, $2D/3D$) с участием полупроводниковых $2D$ -графеноподобных слоёв или наночастиц дихалькогенидов d -переходных металлов. В общем случае физические свойства, таких наногетероструктур (НГС), как правило, уникальные, значительно улучшаются в результате воздействия синергетических эффектов в сравнении с таковыми для отдельных составляющих. В связи с чем, особое значение приобрели целенаправленные разработки новейших нанотехнологий получения графеноподобных наночастиц основанных на ограниченной, послойной самосборке нанослоёв различной природы. Такие НГС, особенно смешанных размерностей, имеют значительные перспективы для создания новейших многофункциональных наноматериалов различного назначения [2, 3].

Вместе с тем, давно обсуждается вопрос о синтезе алмазоподобных состояний без использования высоких давлений. Известно, что в больших образцах лукообразного углерода (ЛОУ), содержащего до 30–50 фуллереноподобных оболочек, расстояния между углеродными слоями заметно уменьшается от 0,36 нм для внешних оболочек до 0,22 нм для центральных частей ЛОУ [4]. Для подобного сжатия внутренних искривлённых графеноподобных слоёв ЛОУ по оценке необходимо давление ~ 100 ГПа [5]. В результате гигантского внутреннего самосжатия ЛОУ может играть роль нанопресса для образования наноалмазов [4]. С явлением возникновения внутреннего самосжатия частично связан эффект мультиплицирования давления [6]. Оказалось, что при изучении углеродных нанотрубок и ЛОУ в алмазных наковальнях при приложении давления 35 ГПа и деформации кручения-сдвига на 180° происходит возрастание давления до 60 ГПа и интенсивность характерных D - и G -полос в спектрах комбинационного рассеяния (КР) возрастала более чем в 10 раз [6].

Наблюдаемое нами значительное возрастание интенсивностей колебательных полос ν_2 , ν_3 в спектрах КР наночастиц и микрокристаллитов MoS_2 при лазерном возбуждении 488 нм и усилении широкополосного электронного фона (ШЭФ) также может быть связано с изменением сил химических связей и соответствующим внутренним самосжатием. Укажем, что возникновение и усиление ШЭФ в колебательных спектрах связано с индуцированием новых

электронных состояний в запрещённой зоне слоистых кристаллов MoS_2 ($E_g \approx 2,5$ эВ) в результате сильного колебательно-электронного взаимодействия (КЭВ) [7–10]. Это согласуется с наблюдаемым сжатием до 5% межслоевого расстояния в приповерхностных слоях $2H\text{-MoS}_2$, а также уменьшением расстояний между ионами металлов в дихалькогенидах MX_2 при увеличении номера группы металла M в периодической системе ($\text{IV} \rightarrow \text{V} \rightarrow \text{VI}$) [11].

Существуют также искажения структур дихалькогенидов MX_2 , когда атомы металлов M смещаются из центров координационных полиэдров. Это приводит к образованию зигзагообразных цепей атомов металлов с аномально короткими расстояниями между ними. В таких цепях существенную роль во взаимодействиях атомов металлов играют электроны, не участвующие в связях $M\text{-X}$. При этом искажаются и слои из атомов халькогенов X , а трёхслойные сэндвичи $X\text{-M-X}$ гофрируются [11], что может быть основой для изменения гибридизации и примесных атомов, в том числе атомов углерода.

В пустоты между слоями $X\text{-M-X}$ (октаэдрические, тетраэдрические) довольно легко могут интеркалироваться не только посторонние атомами, в том числе атомами углерода C , но и их комплексы и даже органические молекулы. В частности, межслоевые атомы металлов могут «сшивать» сэндвичи $X\text{-M-X}$. В нестехиометрических фазах $M_{1+Y}X_2$ образующиеся межслоевые связи мало отличаются от внутрислоевых связей $M\text{-X}$ [11]. С ростом концентрации добавок Y возникает более плотно упакованная система и первоначально слоистая структура постепенно превращается в пространственную координированную структуру. Синергия неустойчивости слоёв атомов металлов с образованием цепочек более коротких связей $M\text{-M}$ и возникновение пространственной системы химических связей могут приводить к возникновению sp^3 -гибридизации для добавочных атомов C и зарождению алмазоподобных наноструктур внутри кристаллитов MoS_2 . В связи с этим нами были исследованы и детально проанализированы спектры КР как природных микрокристаллитов MoS_2 , так и синтезированных наногетероструктур $\text{MoS}_2\text{-C}$ с содержанием атомов углерода 0,5 и 1 масс.% с целью обнаружения синтеза внутренних алмазо- или графеноподобных структур.

Цель данной работы — определение типа углеродных наноструктур для наногетероструктур $\text{MoS}_2\text{-C}$ на основании системного анализа характерных особенностей спектров КР.

2. ПРИРОДНЫЕ ПОРОШКИ MoS_2 , СИНТЕЗ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР $\text{MoS}_2\text{-C}$ И ИХ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Использованы микронные порошки слоистого природного ди-

сульфида молибдена (производство ‘Climax Molybdenum Co.’, США; CAS 1317-33-5) со средним размером частиц около 7 мкм. По данным прецизионных рентгеновских исследований (полно-профильный метод, с использованием программ компьютерных структурных расчётов WinCSD [12]) микронные порошки MoS_2 — гомогенные, кристаллографические данные и параметры элементарной ячейки соответствуют известным литературным данным [13]: пр. группа — $P6_3/mmc$; $a = 0,315956(2)$ нм, $c = 1,22964(2)$ нм; координаты атомов Mo, S — $(1/3, 2/3, 1/4)$, $(1/3, 2/3, 0.6195(1))$ соответственно. Данные количественного химического анализа практически соответствуют стехиометрическому составу: $\text{MoS}_{1,99 \pm 0,01}$.

Для синтеза наногетероструктур MoS_2 -C использована собственная концепция синтеза графеноподобных наночастиц $2H\text{-MX}_2$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $X = \text{S}, \text{Se}$) в условиях низкотемпературного химического осаждения из паровой фазы (CVD) в автоколебательных температурных режимах. Синтезированные по этой методике графеноподобные наночастицы $2H\text{-MX}_2$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $X = \text{S}, \text{Se}$) гомогенны по химическому составу, структурному типу ($2H$ -

ТАБЛИЦА. Результаты рентгеновских исследований наногетероструктур $2H\text{-MoS}_2\text{-C}$.¹

Соединение	Параметры элементов ячейки		Объем элемента ячейки, нм ³	Кристаллографические направления			
	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм		[013]		[110]	
				Полуширина рефлексов, <i>H_w</i> , рад	Средний размер наночастиц, нм	Полуширина рефлексов, <i>H_w</i> , рад	Средний размер наночастиц, нм
MoS ₂ -C (C — 0,5% (масс.))	0,3151(2)	1,248(2)	0,1073	0,0422	3,9(2)	0,0188	9,4(6)
MoS ₂ -C (C — 1% (масс.))	0,3153(2)	1,247(3)	0,1074	0,0422	3,9(2)	0,0194	9,1(6)

MoS₂) и виду наноструктур, характеризуются экстремально малыми размерами (~ 4 нм) в кристаллографическом направлении [013], имеют характерные отклонения от стехиометрического состава на поверхности и оборванные химические связи на торцах плоских наночастиц [14]. Введение в такие апробированные реакционные системы углерода приводит к его полной перекристаллизации в процессе химического осаждения из газовой фазы и образованию НГС 2H-MoS₂-C по схеме «ядро-оболочка». По результатам рентгеновских исследований наночастицы 2H-MoS₂-C имеют малые размеры (~ 4–10 нм) в кристаллографических направлениях [013] та [110] и характеризуются высокой воспроизводимостью результатов (табл.). Оценочное количество слоёв S-Mo-S в направлении оси z — $n \approx 3$. Укажем, что без добавок атомов углерода наночастицы MoS₂ достигали размеров (4–5)×20(40–50) нм и содержали 6–8 слоёв [15]. Необходимо отметить, что вследствие малых количеств вводимого углерода (0,5 и 1,0 масс.%) в пересчёте на формулу C_xMoS₂: $x = 0,067$, $x = 0,135$ соответственно и существенного расширения рентгеновских рефлексов и их очень слабой интенсивности корректное определение типа углеродных наноструктур методами рентгеновской дифрактометрии не представлялось возможным. Однако в спектрах КР фрагментов «челябинского» метеорита (2013 г.) чётко наблюдалась узкая линия алмаза с частотой $1332 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ с полушириной $\delta\nu = 3,5 \text{ см}^{-1}$ при содержании углерода 0,11% [16], что указывает на перспективность использования спектроскопии КР.

3. СПЕКТРАЛЬНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ И ПЕРВИЧНЫЙ АНАЛИЗ СПЕКТРОВ КР МИКРОННЫХ ЧАСТИЦ MoS₂ И НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР MoS₂-C

Для изучения колебательных спектров дихалькогенидов MX₂ в большинстве опубликованных работ используется метод КР света [17–21]. Это обусловлено тем, что их основные колебания проявляются именно в спектрах КР. В частности, для группы симметрии D_{6h}^4 кристаллической структуры 2H-MoS₂ для 18 нормальных колебательных мод выполняется следующее колебательное представление $\Gamma = A_{1g} + 2A_{2u} + 2B_{2g} + B_{1u} + E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + E_{2u}$ [17]. В рассматриваемом случае, как и для молекулы C₆H₆, половина колебательных мод являются дважды вырожденными. Причём колебания MoS₂ $\nu_1(E_{1g}) = 287 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2(E_{2g}) = 383 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_3(A_{1g}) = 408 \text{ см}^{-1}$ активны в КР-спектрах, а колебания, соответствующие неприводимым представлениям A_{2u} и E_{1u} , — в ИК-спектрах; часть колебательных мод (B_{2g} , B_{1u} и E_{2u}) неактивны в колебательных спектрах. Низкочастотное колебание MoS₂ $\nu_0(E_{2g}) \approx 32 \text{ см}^{-1}$ также предпочтительно изучать с использованием КР-спектров [18, 20].

Продольные и поперечные акустические моды LA , TA относятся соответственно к типам симметрии A_{2u} и E_{1u} и в качественных кристаллах MoS_2 не проявляются в ИК-спектрах. Поэтому в области фундаментальных колебаний ИК-спектры, где наблюдаются только два колебания A_{2u} и E_{1u} , менее информативны. Но главное, что в спектрах КР линии рассеяния алмазов около 1332 см^{-1} характеризуются рекордно сильными интенсивностями по сравнению с наиболее интенсивными линиями углеводородов (бензол, толуол и др.), а также других углеродных структур [22], что должно играть ключевую роль для целей нашей работы.

Мы изучали спектры КР синтезированных наногетероструктур (НГС) MoS_2 -C, а также микронных частиц MoS_2 при возбуждении излучениями Ar^+ -лазера $\lambda_L = 488\text{ нм}$ вблизи края электронного поглощения и He-Ne-лазера $632,8\text{ нм}$, резонансного экситонным состояниям MoS_2 . При численной обработке наблюдаемых спектров для увеличения отношения сигнал/шум проводилось их оптимальное численное сглаживание. Все колебательные полосы в спектрах КР выделялись на ШЭФ. Значительное внимание уделялось численному анализу структуры колебательных полос с разложением их на составные спектральные компоненты [23, 24] с варьированием их частотного положения, полуширин и интенсивностей. Приведённый на рис. 1, а фрагмент спектра КР микронных частиц природного MoS_2 при резонансном возбуждении $632,8\text{ нм}$ (спектр 1) показал наличие хорошо выраженной полосы в области известной алмазной D -линии 1332 см^{-1} . Результаты численного анализа этой широкой полосы показаны на рис. 1, б. Оказалось, что наблюдаемая полоса в спектре КР природного MoS_2 хорошо аппроксимируется тремя спектральными полосами гауссовой формы, которые могут быть связаны с наличием неконтролируемых примесей углерода. Основная сложность в интерпретации выделенных спектральных компонент связана с тем, что колебательные состояния алмазной структуры в центре зоны Бриллюэна (ЗБ) близки к энергетическим положениям колебательных состояний графита на границах ЗБ. При разупорядочении графитовой структуры, например, при удвоении размеров элементарных ячеек и процессов «сложения» фононных ветвей, состояния на границе ЗБ трансформируются в центр зоны и разрешаются в спектрах КР света, приближаясь к разрешённым D -полосам алмазоподобной структуры. В связи с тем, что на краю ЗБ находятся колебательные состояния с большими волновыми векторами $\mathbf{k}$, мы соответствующие полосы, относящиеся к графитовой структуре, будем обозначать $G(\mathbf{k})$. Укажем, что в работах [23, 24], как и в других публикациях, посвящённых изучению разупорядоченного графита, полосы $G(\mathbf{k})$ графита, обозначалась D -полосами в связи с их дефектоиндуцированной природой. В настоящей работе полосы алма-

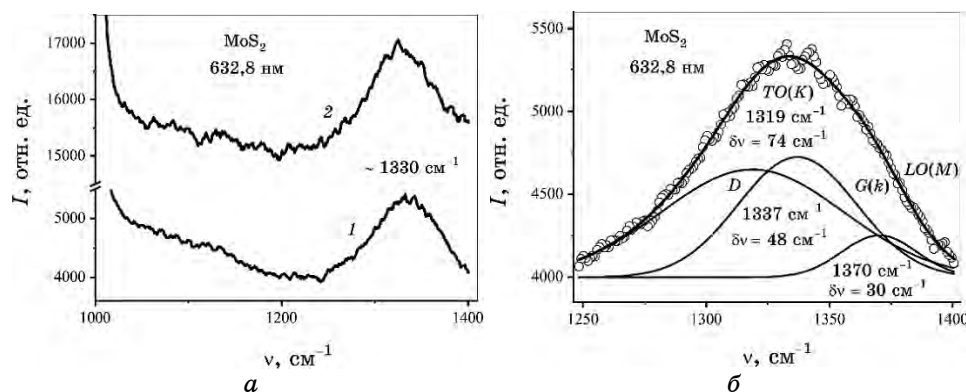


Рис. 1. Сравнение фрагментов спектров КР микронных частиц природного MoS₂ (1) и наногетероструктур MoS₂-C (1% масс.) (2) при возбуждении 632,8 нм (а) и результаты численного разложения наблюдаемой полосы в спектре 1 на отдельные спектральные компоненты гауссовой формы (б).²

зоподобной структуры будем называть D -полосами, включая полосы $D(\mathbf{k})$, связанные с алмазоподобными состояниями на краю ЗБ. Отметим, что некоторый вклад в наблюдение полос $G(\mathbf{k})$ и $D(\mathbf{k})$ вносит нарушение строгих правил отбора по волновому вектору в результате дефектности структуры вещества и малых размеров наночастиц, а также возникновение новых полиморфных модификаций углерода, в том числе с присутствием кластеров, содержащих деформированные sp^3 -связи [25, 26].

Известно, что D -полосы наноалмазов (НА) обычно находятся в интервале 1322–1326 cm^{-1} [27], но могут иметь и меньшие частоты. В связи с зависимостью частот полос $G(\mathbf{k})$ в спектрах КР образцов разупорядоченного графита от частоты возбуждающего лазерного излучения ν_L , для них характерно более значительное изменение частотного положения. Например, в работе [28] в спектре КР от торца кристалла графита при возбуждении 514,5 нм наблюдались $G(\mathbf{k})$ -полосы 1352 cm^{-1} и 1369 cm^{-1} , что позволяет чётко различать их от D -полос алмазоподобных структур. Однако при возбуждении 632,8 нм наблюдаемые $G(\mathbf{k})$ -полосы от торца графита 1324 cm^{-1} и 1346 cm^{-1} [28] частично накладываются на D -полосы НА, что усложняет их идентификацию.

В связи с этим в настоящей работе мы использовали новый методический подход. Оказалось, что разделение очень близких по частоте вкладов алмазоподобных и графитоподобных структур в колебательные спектры надёжнее проводить для разупорядоченных структур. Это связано с тем, что при уменьшении размеров и разупорядочении алмазной структуры частота D -полос уменьша-

ются, а при разупорядочении графитоподобной структуры частоты оптических мод на границе ЗБ $G(\mathbf{k})$ наоборот повышаются. Это имеет чёткое экспериментальное подтверждение. В частности, в [29] в спектре КР (532 нм) двустенных углеродных нанотрубок при повышении температуры до 2800°C частоты $G(\mathbf{k})$ -полосы возрастают на 22,6 см⁻¹, а частоты полос G уменьшаются на 10,5 см⁻¹. Последнее согласуется с уменьшением частот D -полос НА также примерно на 10 см⁻¹ [27]. Это обусловлено естественным уменьшением ширины фононных зон при разупорядочении структуры углеродных материалов, в том числе графита. Поэтому частоты нецентральных мод в точках K и M ЗБ смещаются в сторону больших частот в направлении G -линии 1582 см⁻¹ в центре ЗБ графита, что и используется в настоящей работе.

Ранее было выполнено строгое разделение накладывающихся линий НА в центре ЗБ и его графитоподобной оболочки на краю ЗБ [30, 31]. При этом использовался тот факт, что при повышении температуры отжига детонационных НА до ~1000°C аномально возрастает поглощение алмазной сердцевинки и её графитовой оболочки в ИК-спектре [30, 31]. В данном случае использование ИК-спектроскопии, кроме достижения лучшего отношения сигнал/шум, имеет ещё и то преимущество, что положение $G(\mathbf{k})$ -полос в ИК-спектрах не перестраивается, как в спектрах КР. С использованием результатов обстоятельных теоретических и экспериментальных исследований фононной дисперсии $\omega(\mathbf{k})$ различных колебательных мод графита [32, 33] наблюдаемые частоты 1353 см⁻¹ и 1372 см⁻¹ [30, 31] мы относим соответственно к поперечным и продольным оптическим модам $TO(K)$ и $LO(M)$ в точках K и M на границе ЗБ. Эти частоты близки к результатам [28], где нет идентификации наблюдаемых полос. Следует отметить, что эти частоты действительно больше частот этих мод для образцов высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ) при нормальных условиях, которые определены по неупругому рассеянию рентгеновских лучей [32] ($TO(K) = 1265$ см⁻¹ и $LO(M) = 1323$ см⁻¹). Это дополнительно подтверждает развиваемый нами подход с учётом смещения частот полос $G(\mathbf{k})$ разупорядоченных образцов графита в сторону больших частот.

Возвращаясь к анализируемой углеродной полосе ~1330 см⁻¹ в спектре КР частиц природного MoS₂ (см. рис. 1, б), укажем, что выделенную нами компоненту 1370 см⁻¹ можно отнести к $LO(M)$ моде. Наиболее интенсивная центральная полоса 1337 см⁻¹ (рис. 1, б) также должна быть отнесена к графитовой структуре, так как её частота превышает частоту линии 1332 см⁻¹ для алмаза. Согласно проведённому выше анализу, эту полосу можно отождествить с модой $TO(K)$, а широкую полосу 1319 см⁻¹ (полуширина $\delta\nu \approx 74$ см⁻¹) в этом спектре можно отнести к алмазоподобной

структуре. Таким образом, упорядочение естественных примесей атомов С в алмазоподобные и графитоподобные включения указывает на особую структурообразующую способность частиц MoS₂.

Для проверки вышеизложенного нами был также изучен спектр КР НГС MoS₂-C (1 масс.%) при возбуждении 632,8 нм. Фрагмент этого КР-спектра показан на рис. 1, а (спектр 2). Для этого спектра характерно усиление ШЭФ более чем в три раза и большие вариации интенсивности, что связано с большим разупорядочением структуры по сравнению со спектром 1 микронных частиц природного MoS₂. Но главное, что в спектре 2 также присутствует анализируемая нами D-полоса. В синтезированных образцах MoS₂ без добавок углерода эта полоса полностью отсутствует.

Результаты детального спектрального анализа колебательных полос графитоподобных и алмазоподобных структурных образований в спектрах КР НГС MoS₂-C приведены в следующем разделе.

4. ИЗУЧЕНИЕ АЛМАЗО- И ГРАФИТОПОДОБНЫХ СОСТОЯНИЙ В СПЕКТРАХ КР НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР MoS₂-C

В связи с обнаружением алмазоподобных включений в микронных частицах природного MoS₂ и синтезированных наногетероструктурах (НГС) MoS₂-C мы провели более обстоятельное их изучение с более точным контролем концентрации содержания углерода и более детальным численным анализом наблюдаемых колебательных полос. Кроме резонансного с экситонными состояниями возбуждающего лазерного излучения He-Ne-лазера 632,8 нм, мы использовали также излучение Ar⁺-лазера 488 нм.

Полученные при этом результаты частично представлены на рис. 2, а. Здесь приведено сравнение обзорных спектров КР НГС MoS₂-C с содержанием углерода 0,5 масс.%, (спектры 1 и 2) и 1 масс.% (спектр 3) соответственно. При возбуждении 488 нм получаются более простые спектры КР (спектр 1), в которых, кроме узких линий колебаний ν_2 и ν_3 , наблюдаются более широкие полосы обертона продольных акустических колебаний $2LA$ около 450 см^{-1} и более слабые полосы составных тонов $\nu_3 + LA$ и $\nu_3 - LA$ соответственно вблизи 640 см^{-1} и 177 см^{-1} (указаны стрелками для спектра 1); отсюда легко находим $LA \approx 232\text{ см}^{-1}$.

При резонансном возбуждении 632,8 нм наблюдаемые спектры КР значительно усложняются. Это иллюстрируется спектрами 2 и 3 на рис. 2, а, что коррелирует с усилением ШЭФ, особенно сильным в низкочастотной области $\nu < 10^3\text{ см}^{-1}$, где находятся основные колебательные полосы MoS₂.

Прежде всего, следует отметить существенное перераспределение интенсивностей колебаний ν_1 и ν_3 в наблюдаемых спектрах

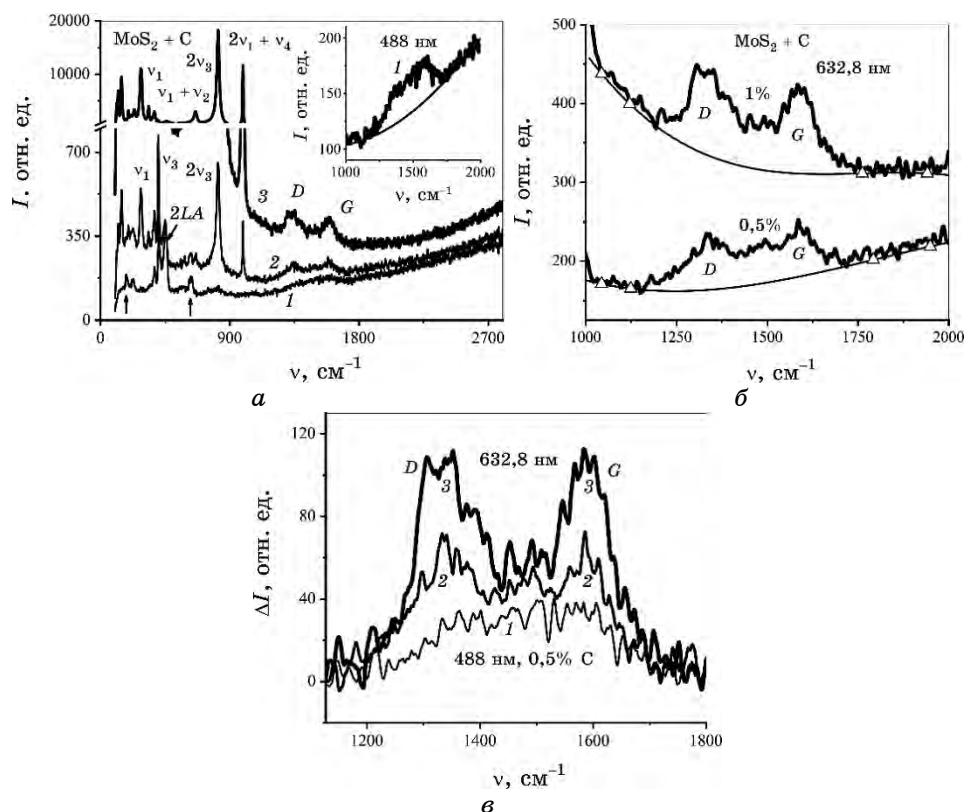


Рис. 2. Сравнение обзорных спектров КР наночастиц $\text{MoS}_2\text{-C}$ при содержании углерода 0,5 масс.% (1, 2) и 1 масс.% (3) и возбуждении 488 нм (1) и 632,8 нм (2, 3) (а), выделение широких углеродных полос на широкополосном фоне при возбуждении 488 нм (вставка на рис. 1, а) и 632,8 нм (б), а также сравнение выделенных D - и G -полос в рассматриваемых спектрах (в).³

КР: полосы ν_1 значительно усиливаются, а полосы ν_3 аномально ослабляются. Это свидетельствует о существенном изменении свойств MoS_2 в результате воздействия резонансного лазерного излучения 632,8 нм. Это согласуется с заметным усилением ШЭФ и активацией MoS_2 для упорядочения углеродных наноструктур, что подтверждается усилением D - и G -полос в спектрах 2 и 3 на рис. 2, а. Менее значимые изменения спектров КР MoS_2 при возбуждении 632,8 нм в публикациях других авторов (см. например, [19]), вероятно, связаны с использованием меньших мощностей лазерного излучения.

Во-вторых, укажем на появление новых сильных линий около 662 см^{-1} , 819 см^{-1} и 992 см^{-1} : ранее эти линии связывались с об-

разованием MoO₃, которое усиливалось с повышением температуры [21]. Однако следует отметить, что эти линии очень близки к рассчитываемым значениям частот обертона MoS₂ $2\nu_3 = 816 \text{ см}^{-1}$ и суммарного тона $\nu_1 + \nu_2 \approx 670 \text{ см}^{-1}$. Такие различия наблюдаемых и рассчитываемых частот вполне допустимы с учётом существующих ангармонических сдвигов частот. В связи с этим актуально более детальное изучение природы этих новых линий, что выходит за рамки данной статьи. В-третьих, в спектрах КР как наночастиц, так и микронных частиц MoS₂ при возбуждении 632,8 нм чётко проявляются линии акустических колебаний, в том числе продольной акустической моды $LA \approx 232 \text{ см}^{-1}$, что связано с искажением структуры MoS₂.

Особо отметим, что во всех спектрах КР наночастиц (НЧ) MoS₂-C наблюдаются *D*- и *G*-полосы, характерные для известных углеродных материалов. Причём эти полосы усиливаются при замене длины волны возбуждения 488 нм → 632,8 нм (см. спектры 1 и 2) и при повышении концентрации атомов С (см. спектры 2 и 3, рис. 2, а). Следует отметить также заметное возрастание ШЭФ в высокочастотной области анализируемых спектров, которое наблюдается и в ИК-спектрах нарушенного полного внутреннего отражения НЧ MoS₂. Это доказывает достоверность индуцирования новых электронных состояний в запрещённой зоне MoS₂ в результате сильного КЭВ [7–10] и их усиление с ростом содержания добавок углерода. Следует ожидать, что процессы индуцирования новых электронных состояний, а также изменения структуры наночастиц и микронных MoS₂ при действии резонансного излучения 632,8 нм, играют важную роль в упорядочении не только графеноподобной, но и алмазоподобной структуры.

Для более детального анализа наблюдаемых *D*- и *G*-полос проводилось их выделение на ШЭФ, что в случае возбуждения 488 нм иллюстрируется вставкой на рис. 2, а, а при использовании лазерного излучения 632,8 нм — на рис. 2, б. При этом участки ШЭФ в области анализируемых *D*- и *G*-полос были аппроксимированы полиномами 3-й степени с использованием двух опорных точек с низко- и высокочастотных сторон от выделяемых полос, как это показано на рис. 2, б. Сравнение выделенных таким образом колебательных *D*- и *G*-полос в трёх анализируемых нами спектрах показано на рис. 2, в. Видно, что во всех случаях интенсивности *D*- и *G*-полос примерно равны между собой. При возрастании концентрации углерода в НЧ MoS₂-C от 0,5% до 1% (масс.) интенсивности *D*- и *G*-полос возрастают более чем в 1,5 раза (см. полосы 2 и 3 при возбуждении 632,8 нм). Ещё больше возрастают интенсивности *D*- и *G*-полос для НЧ с концентрацией С 0,5 масс.% и переходе от излучения 488 нм к 632,8 нм (см. полосы 1 и 2), что дополнительно указывает на заметную структу-

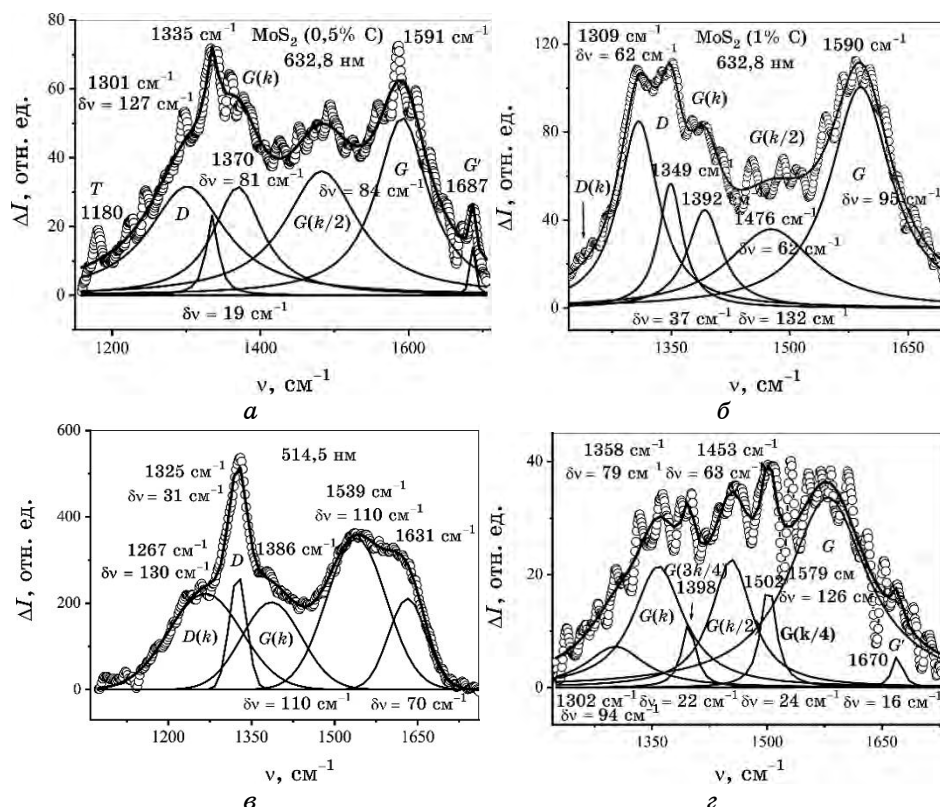


Рис. 3. Результаты численного разложения выделенных в спектрах КР наночастиц MoS₂-C колебательных D- и G-полос алмазо- и графитоподобных структур при содержании углерода 0,5 масс.% (а, г) и 1 масс.% (б) и возбуждении 632,8 нм (а, б), 488 нм (г) на спектральные компоненты лоренцевой формы, а также разложение выделенных D- и G-полос в спектрах КР детонационных наноалмазов (возбуждение 514,5 нм) на составляющие гауссовой формы (в).⁴

рообразующую роль непрерывного лазерного излучения, используемого при записи спектров КР.

Проводилось численное разложение выделенных в спектрах КР НЧ MoS₂-C колебательных D- и G-полос на составные спектральные компоненты. В связи с тем, что выделенные колебательные полосы (рис. 2, в) характеризуются избыточными вариациями интенсивности, проводилось их разложение на минимально возможное число спектральных компонент, которые усреднённым образом отражают характерную структуру этих полос. В этом случае лучшие результаты даёт разложение на отдельные компоненты лоренцевой формы, которые хорошо отражают достаточно интен-

сивные далёкие крылья *D*- и *G*-полос. Полученные результаты для всех анализируемых углеродных полос *D* и *G* в спектрах КР НЧ MoS₂-C и возбуждении 632,8 нм и 488 нм показаны на рис. 3, *а*, *б*, *в*, где также указаны частотные положения и спектральные полуширины $\delta\nu$ составных линий.

Высокочастотные спектральные полосы *G* около 1590 см⁻¹ (рис. 3, *а*, *б*), несомненно, относятся к графитоподобным структурам углерода. При возрастании концентрации атомов углерода в образцах НЧ MoS₂-C от 0,5 до 1 масс.% интенсивности *G*-полос возрастают примерно в два раза, как и следовало ожидать. Их большие полуширины ($\delta\nu \approx 84\text{--}95$ см⁻¹) обусловлены большим разупорядочением и малыми размерами соответствующих структурных образований. Согласно данным [34] таким значениям $\delta\nu$ соответствуют размеры графитоподобных структур ~ 1 нм. Наиболее высокочастотная компонента *G'* около 1687 см⁻¹ на рис. 3, *а* также связана с сильным разупорядочением структуры и проявлением в спектрах КР фоновых состояний внутри ЗБ [35]. Более низкочастотные полосы 1370 см⁻¹ на рис. 3, *а* и 1349 см⁻¹ и 1392 см⁻¹ на рис. 3, *б* связаны с преобразованием колебательных мод на границах ЗБ графитоподобной структуры к модам в центре ЗБ, что приводит к их наблюдению в колебательных спектрах. В частности, это реализуется при удвоении размеров элементарных квазиячеек графита, которые вместо 4 атомов С будут содержать 8 атомов.

На рисунке 3, *а* между *G(k)*- и *G*-полосами хорошо проявляется дополнительная средняя полоса 1481 см⁻¹ с полушириной $\delta\nu = 120$ см⁻¹. Её положение хорошо соответствует частоте *TO*-моды в средней точке ЗБ согласно изученной фононной дисперсии графена и графита [32, 33]. Эта область ЗБ трансформируется в центр зоны при повторном удвоении размеров элементарных ячеек графита: в дальнейшем эту полосу будем обозначать *G(k/2)*. При возрастании концентрации углерода в НЧ MoS₂-C до 1 масс.% вместе с ростом интенсивности *D*- и *G*-полос примерно в два раза, заметно возрастают и интенсивности полос *G(k)* (см. рис. 3, *б*). Однако при этом интенсивность средней полосы *G(k/2)* практически не изменяется и её относительный вклад в общий спектр существенно уменьшается, что связано с некоторым упорядочением графитоподобной структуры при большем содержании добавок углерода. Для полноты картины укажем, что вместе с трансформацией в центр ЗБ среднего состояния моды *TO(k/2)*, аналогичное преобразование происходит и для среднего состояния моды *LO(k/2)*. Однако частота *LO(k/2)* моды согласно данным [32, 33] ~ 1595 см⁻¹ и её отображение на центр ЗБ приводит к уширению и сдвигу *G*-полосы в сторону больших частот, что и наблюдается на рис. 3, *а*, *б*. Следует отметить, что при разупоря-

дочении структуры и нарушении правил отбора некоторый вклад в наблюдаемую G -полосу может вносить и активная ИК-мода $E_{1u} \approx 1588 \text{ см}^{-1}$ [35].

Относительно широкие спектральные линии 1301 см^{-1} и 1309 см^{-1} на рис. 3 *а, б* хорошо соответствуют D -линиям наноалмазов (НА) в спектрах КР. Возрастание интенсивности D -полосы более чем в два раза, а также уменьшение её полуширины $\delta\nu$ от 127 см^{-1} (рис. 3, *а*) до 62 см^{-1} (рис. 3, *б*), то есть примерно в два раза, при возрастании концентрации атомов С в образцах наночастиц $\text{MoS}_2\text{-C}$ от 0,5 до 1 масс.%, обусловлено упорядочением алмазоподобной структуры. Для убедительности обоснования соответствия низкочастотных полос 1301 см^{-1} и 1309 см^{-1} алмазоподобной структуре, образующейся в наночастицах $\text{MoS}_2\text{-C}$, мы провели сравнение анализируемых D - и G -полос на рис. 3, *а, б* с аналогичными полосами в спектрах КР детонационных НА с размерами $\sim 5 \text{ нм}$. На рисунке 3, *в* показана форма D - и G -полос в спектре КР НА при возбуждении $514,5 \text{ нм}$ и результаты её разложения на отдельные спектральные составляющие гауссовой формы. При этом гауссова форма отдельных спектральных компонент в значительной степени связана с более слабыми далёкими крыльями колебательных полос, что хорошо видно при сравнении анализируемых полос на рис. 3, *а, в*.

Наиболее узкая колебательная линия D 1325 см^{-1} НА с полушириной $\delta\nu = 31 \text{ см}^{-1}$ относится к алмазному ядру. Более слабая и широкая дополнительная полоса $D(k) \approx 1267 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебательным состояниям на границе ЗБ наноалмазной структуры. Частоты вблизи расположенных мод графита $LA(K)$ и $LA(M)$ — $\sim 1230 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1340 \text{ см}^{-1}$ соответственно [33] и чётко разделяются с алмазными состояниями. На рисунке 3, *а*, аналогично G' -компоненте на высокочастотном крыле G -полосы, на низкочастотном крыле D -полосы проявляется резкая компонента около 1180 см^{-1} . Ранее эмпирически была установлена связь этой полосы с sp^3 -гибридизацией, хотя глубокое понимание этого феномена отсутствовало, и эту полосу обозначали T -полосой [25, 26].

Известно, что детонационные НА покрыты многослойной графитоподобной оболочкой, объём которой сравним или даже превышает объём ядер НА; поэтому в их спектрах КР присутствуют достаточно интенсивные G - и G' -, а также $G(k)$ -полосы (см. рис. 3, *в*). Таким образом, наблюдаемые чёткие спектральные компоненты 1301 см^{-1} и 1309 см^{-1} на рис. 3, *а, б* должны быть отнесены к алмазоподобной структуре. В то же время резкая компонента 1335 см^{-1} на рис. 3, *а*, как и полоса 1337 см^{-1} в спектре микронных частиц природного MoS_2 (рис. 1, *б*), должна соответствовать графитоподобным состояниям.

На рисунке 3, *г* приведены результаты численного анализа пе-

рекрывающихся *D*- и *G*-полос в спектрах КР НЧ MoS₂-C с содержанием углерода 0,5 масс.% при возбуждении 488 нм. Здесь проявляются ещё большие относительные вариации интенсивностей, что усложняет анализ структуры этой полосы. Интенсивная низкочастотная компонента 1358 см⁻¹ с полушириной $\delta\nu = 79$ см⁻¹ должна быть отнесена к графитоподобной структуре, и мы её отождествляем с *G(k)*-полосой. Среднюю компоненту 1453 см⁻¹ следует относить к полосе *G(k/2)*. А более слабые и узкие компоненты 1398 см⁻¹ и 1502 см⁻¹ с полуширинами $\delta\nu = 22\text{--}24$ см⁻¹ мы связываем с последующим третьим удвоением размеров элементарных ячеек и соответственно обозначаем *G(3k/4)* и *G(k/4)*, что характеризует дальнейший процесс разупорядочения графитоподобной структуры.

Наиболее низкочастотная слабая и широкая составляющая 1302 см⁻¹ на рис. 3, *г* может быть отнесена к зарождающейся алмазоподобной структуре. Это согласуется с низкочастотным сдвигом выделяемой *G*-полосы 1579 см⁻¹. Согласно данным [34] такой сдвиг частоты *G*-полосы можно объяснить вкладом *sp*³-гибридизации ~ 20–25% из-за химической взаимосвязи с образующейся алмазоподобной структурой. Большая полуширина $\delta\nu \approx 126$ см⁻¹ анализируемой *G*-полосы 1579 см⁻¹ указывает на размер графитоподобных чешуек меньше 1 нм. В спектре КР детонационного НА на рис. 3, *в* большее низкочастотное смещение *G*-полосы 1539 см⁻¹ согласно данным [34] обусловлено вкладом *sp*³-гибридизации, который приближается к 50%.

Итак, для всех выделенных *D*-, *G(k)*- и *G*-полос в спектрах КР НЧ MoS₂-C с содержанием углерода 0,5 и 1 масс.% обнаружены спектральные *D*-компоненты, относящиеся к образующейся в наночастицах MoS₂ углеродной алмазоподобной структуре.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обнаружение в спектре КР микронных частиц природного MoS₂ колебательных полос углеродных материалов указывает на способность слоистых структур дихалькогенидов металлов содержать углерод в качестве примеси. Сравнение с эталонными полосами детонационных наноалмазов (НА) и выполненный анализ фактически доказывает наличие в спектрах КР наночастиц (НЧ) MoS₂-C алмазоподобных нановключений, несмотря на кажущуюся неожиданность этого. Аналогично полосе *D(k)* ≈ 1267 см⁻¹ в спектре КР детонационных НА (см. рис. 3, *в*) на низкочастотном крыле *D*-полосы алмазоподобной структуры в НЧ MoS₂-C при содержании углерода 1 масс.% (см. рис. 3, *б*) также проявляется *D(k)*-полоса в виде плеча ~ 1240 см⁻¹. Наблюдение двух характерных спектральных особенностей *D* и *D(k)* алмазоподобных состояний являются

весомым доказательством коллективной природы зарождающихся в НЧ MoS_2 -С структур с sp^3 -гибридизацией. Тем более что для НЧ MoS_2 также образуются лукообразные структуры [19, 36, 37], которые благодаря внутреннему самосжатию могут играть роль нанопрессов для синтеза НА [4].

Для убедительности вывода с возникновением алмазо- и графитоподобных структур в синтезированных НЧ MoS_2 -С мы провели сравнение выделенных нами спектральных компонент с положением полос $G(k)$ в спектрах КР одностенных (SWCN) и многостенных (MWCN) углеродных нанотрубок, от торцов ВОПГ (НОРGe), а также облучённого ионами C^+ (100 кэВ) ВОПГ при дозе 10^{14} ион/см² (СНОРGe). При этом мы использовали экспериментальные данные, полученные в работах [38–40]. На рисунке 4 показано изменение частот полос $G(k)$ в спектрах КР последовательности углеродных материалов SWCN, НОРGe, MWCN и СНОРGe при возбуждении 632,8 нм (кривая 1) и 488 нм (кривая 2). Минимальные значения частот $G(k)$ -полос в случае 632,8 нм равные 1323 см⁻¹ и 1324 см⁻¹ достигаются в спектрах КР ОУНТ и от торца ВОПГ, то есть они могут перекрываться с D -линиями НА. В более разупорядоченных образцах МУНТ и имплантированного ионами C^+ ВОПГ частоты полос $G(k)$ возрастают соответственно до 1335 см⁻¹ и 1352 см⁻¹ и хорошо разделяются с D -линиями НА. В случае использования возбуждения 488 нм для всех рассматриваемых углеродных материалов $G(k)$ -полосы располагаются выше 1350 см⁻¹.

На рисунке 4 показано также изменение частоты D -линий ал-

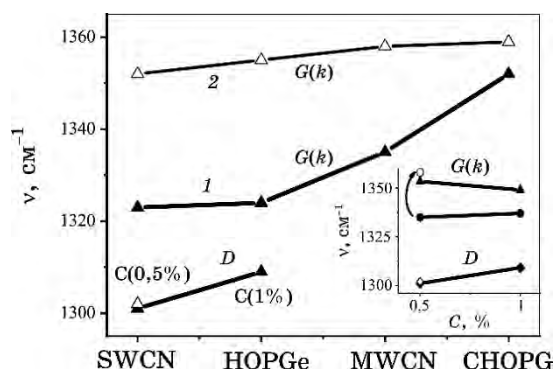


Рис. 4. Изменение частот полос $G(k)$ в спектрах КР последовательности углеродных материалов: одностенные углеродные нанотрубки (УНТ), торец ВОПГ, многостенные УНТ, имплантированный ионами C^+ образец ВОПГ при возбуждении 632,8 нм (1) и 488 нм (2) и их сравнение с частотами D -линий алмазоподобных структур в НЧ MoS_2 -С с содержанием углерода 0,5 и 1 масс.% (3, вставка) при возбуждении 632,8 нм (тёмные символы) и 488 нм (светлые символы).⁵

мазоподобных структур в НЧ MoS₂-C при возрастании концентрации углерода от 0,5 до 1 масс.%. Видно, что понижение частот *D*-линий до значений 1301 см⁻¹ и 1309 см⁻¹ позволяет уверенно разделять их с компонентами проанализированных нами графитоподобных наноструктур. Очень существенно, что частоты колебаний алмазоподобных структур фактически не зависят от энергии фотонов возбуждающего излучения. Так, для НЧ MoS₂-C с содержанием 0,5 масс.% углерода частота *D*-линии равна 1301 см⁻¹ при возбуждении 632,8 нм и 1302 см⁻¹ при 488 нм (см. левый нижний край рис. 4). В то же время при этом частоты полос *G(k)* для всех графитоподобных материалов значительно возрастают. Независимость частот *D*-линий от значений λ_L является весьма убедительным доказательством наблюдения алмазоподобных состояний.

На вставке к рис. 4 показаны изменения частот спектральных компонент *D* и *G(k)* от концентрации атомов углерода в синтезированных НЧ MoS₂-C. Здесь показаны частоты двух компонент *G(k)* в связи с возможным наличием различных графитоподобных наноструктур в НЧ MoS₂-C. Видно, что здесь проявляется закономерность повышения частоты *D*-линий при упорядочении алмазоподобной структуры с ростом концентрации атомов C до 1 масс.%. В то же время, проявляется тенденция к уменьшению частоты полосы *G(k)*, соответствующей моде *TO(K)* в точке *K* на границе ЗБ, что полностью согласуется с предложенной нами методикой идентификации колебательных полос. Существенное упорядочение графито- и алмазоподобных структур при содержании углерода 1 масс.% следует из данных рис. 3, а, б. Упорядочение графитовой структуры следует из возрастания отношения полос *G* и *G(k/2)* на рис. 3, б по сравнению с рис. 3, а. В связи с этим усиление полосы *D* на рис. 3, б в 2,7 раза по сравнению с рис. 3, а характеризует усиление алмазоподобной структуры, что подтверждается и уменьшением её полуширины $\delta\nu$ более чем в 2 раза. Вставка на рис. 4 демонстрирует и неизменность частоты *D*-линии при возбуждении 488 нм и возрастание частоты полосы *G(k)* от 1335 см⁻¹ до 1358 см⁻¹, что показано дуговой стрелкой.

Проанализируем возможные физические механизмы возникновения алмазоподобных структур в НЧ MoS₂-C. Известно, что в тонких слоях и наночастицах многих веществ могут быть устойчивыми структуры, метастабильные для массивных образцов, в том числе характерные для фаз высокого давления [41]. Особые свойства НЧ MoS₂-C, включая возбуждение высших колебательных состояний, благодаря нелинейному резонансному взаимодействию термически возбуждённых колебательных мод и усиление КЭВ [7–10], существенно активируют вещество, способствуя образованию благоприятных условий для синтеза фаз высокого давления. В частности, это проявляется в аномальном усилении

наблюдаемых колебательных полос в спектрах КР НЧ MoS_2 -С второго порядка $2\nu_3 = 819 \text{ см}^{-1}$, $\nu_1 + \nu_2 \approx 662 \text{ см}^{-1}$ и третьего порядка $2\nu_1 + \nu_4 \approx 994 \text{ см}^{-1}$. Здесь $\nu_4(B_{1u}) = 421\text{--}422 \text{ см}^{-1}$ — частота неактивной моды B_{1u} , которая чётко наблюдалась в [19] в спектрах КР микронных частиц $\text{MoS}_2 \approx 0,5 \text{ мкм}$ и объёмного образца $2H\text{-MoS}_2$ при возбуждении $632,8 \text{ нм}$, но не была интерпретирована. Аномальное возрастание интенсивности обертонов валентных колебаний воды $n\nu_{\text{OH}}$ и наиболее сильной дипольной моды кварца $n\nu_3(F_2)$ наблюдалось ранее в работах [42–44]. Присутствие углерода, а также дополнительное образование различного рода дефектов строения НЧ MoS_2 ведёт к возрастанию волновой нелинейности. В результате пространственно-временного накопления нелинейно-волновых эффектов даже слабая волновая нелинейность приводит к значительным явлениям (например, полному преобразованию лазерного излучения в гармоники или стоксовое излучение при вынужденном КР).

В монографии [41] сообщается о получении довольно стабильных кластеров атомов углерода и металла M_8C_{12} , где $M = \text{Ti, V, Zr, Nb, Hf, Cr, Mo}$ с симметрией, близкой к T_d . Экспериментально в ИК-спектрах таких кластеров наблюдались сильные полосы поглощения в области полос D алмаза и $G(k)$ графита. В частности, для кластеров Zr_8C_{12} наблюдалась ИК-полоса $\approx 1300 \text{ см}^{-1}$. Возможно, в НЧ MoS_2 -С атомы молибдена могут образовывать химические связи не только с атомами серы, но и с примесными атомами углерода, давая начало образования sp^3 -гибридизации и синтезу алмазоподобных включений. В работе [45], посвящённой получению и исследованию нанопористого графита, полагается, что sp^3 -связи могут образовываться между графитовыми плоскостями на границах наночастиц.

Следует особо отметить работы по получению углеродных наноструктур при использовании сверхструктур SiC [46]. При этом изучались процессы кристаллизации в первоначально аморфных многослойных сверхрешётках SiC с толщиной слоёв $1,6 \text{ нм}$ и $3,2 \text{ нм}$, чередующихся с напылёнными углеродными слоями толщиной $0,8 \text{ нм}$ и $1,34 \text{ нм}$. Толщины углеродных слоёв в этих сверхрешётках подбирались кратными межплоскостным расстояниям в алмазе в направлении (111) ($a = 0,205 \text{ нм}$) и графита в направлении (002) ($a = 0,335 \text{ нм}$). При скоростном отжиге в зависимости от геометрических параметров сверхрешётки образовывались алмазо- или графитоподобные структуры, что контролировалось по спектрам КР и фотолюминесценции.

Отметим, что монослои MoS_2 толщиной $0,32\text{--}0,35 \text{ нм}$ и с расстояниями между ними $0,67 \text{ нм}$ [21] в общем также представляют короткопериодическую сверхрешётку, в которой в присутствии углерода могут создаваться условия для формирования ал-

мазо- и графитоподобных наноструктур. Таким образом, наблюдаемые спектральные компоненты с частотами 1301 см⁻¹ и 1309 см⁻¹ должны относиться к зарождающимся в НЧ MoS₂-C алмазоподобным наноструктурам. Заметные низкочастотные смещения наблюдаемых компонент относительно не только линии объёмного алмаза 1332 см⁻¹, но и линий наноалмазов 1321–1326 см⁻¹ связаны с очень малыми размерами образующейся алмазоподобной наноструктуры. Это подтверждается и подобием структуры спектров КР на рис. 3, *а*, *б* и в работе [47], в которой при воздействии ультракоротких лазерных импульсов (25 фс) на поликристаллический графит реализован синтез алмазоподобной фазы, что подтверждалось данными электронной микроскопии высокого разрешения и дифракции электронов.

В заключение обсуждения проблемы синтеза алмазоподобных нанослоёв на поверхности НЧ MoS₂-C следует отметить, что речь идёт не о получении равновесной объёмной фазы вещества, а о метастабильных наноструктурных образованиях, для которых возможные фазовые переходы реализуются в несколько (2–3) дискретных этапов, распределённых в широкой температурной области [48–50]. При этих дискретных преобразованиях структуры вещества в промежуточных состояниях могут приобретать особые уникальные свойства, которые не реализуются в равновесных условиях, например, повышенные прочностные характеристики или аномально высокие интенсивности в колебательных спектрах [48–50]. Многоплановость рассматриваемых явлений в НЧ MoS₂-C, кроме рассмотренных выше факторов, связана и с эффектами нелинейно-квантового самосжатия вещества [51], а также влиянием лазерного излучения на структуру и свойств вещества при записи спектров КР [52], что частично анализировалось выше. В работе [51] впервые установлен коллапс волновых функций ангармонического осциллятора при возбуждении высших колебательных состояний (колебательный квантовый уровень $\nu \geq 4, 5$), что и объясняет универсальный механизм внутреннего самосжатия.

Все это указывает на необходимость дальнейших исследований условий синтеза алмазоподобных состояний углерода в различных наноструктурах и сверхрешётках без явного использования высоких давлений и температур, что имеет как фундаментальное, так и практическое значение.

5. ВЫВОДЫ

1. Впервые установлено образование алмазо- и графитоподобных структур в синтезированных наногетероструктурах MoS₂-C с содержанием углерода ~ 1 масс. %.

2. Предложена и использована новая методика разделения перекрывающихся спектральных компонент алмазо- и графитоподобных структур с учётом их смещений в сторону меньших и больших частот при уменьшении размеров и усилении разупорядочения вещества. Характерным свойством алмазоподобных структур в отличие от графитовых является независимость частот D -линий $1301\text{--}1309\text{ см}^{-1}$ в спектрах КР от частоты возбуждающего излучения.

3. Установлено усиление полос D алмазоподобной структуры в 2,7 раза и существенное упорядочение графитовой структуры при возрастании содержания углерода в наногетероструктурах $\text{MoS}_2\text{--C}$ от 0,5 до 1 масс. %.

4. Впервые установлено существенное изменение свойств наногетероструктур $\text{MoS}_2\text{--C}$ при действии резонансного с экситонными состояниями лазерного излучения 632,8 нм, которое активирует упорядочение алмазо- и графитоподобных состояний. При этом немаловажное значение может иметь как непосредственная химическая связь атомов Мо и С, так и особые кооперативные свойства короткопериодических сверхрешёток [46].

5. Наблюдение совокупности дискретных спектральных компонент $G(\mathbf{k})$, $G(\mathbf{k}/2)$, $G(\mathbf{k}/4)$ и $G(3\mathbf{k}/4)$ в спектрах КР графитоподобных структур доказывает, что разупорядочение их структуры идёт преимущественно путём последовательности процессов удвоения размеров элементарных ячеек. Только в предельном случае разупорядочения структуры графита будет проявляться плотность колебательных состояний.

Полученные результаты открывают новое направление в изучении промежуточных состояний вещества с необычными свойствами при незавершённых фазовых переходах и показывают возможности развития новейших технологий.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к.х.н. Л. Г. Аксельруду (Львовский национальный университет имени Ивана Франко) за выполнение рентгеновских исследований, к.х.н. Н. Б. Кёниг-Эттель (Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев) — за подготовку образцов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. M. Samadi, N. Sarikhani, M. Zirak, H. Zhang, H.-L. Zhang, and A. Z. Moshfeg, *Nanoscale Horiz.*, 3, No. 3: 90 (2018); <https://doi.org/10.1039/c7nh00137a>.
2. J. Ping, Z. Fan, M. Sindoro, Y. Ying, and H. Zhang, *Adv. Funct. Mater.*:

- 1605817 (2017); <https://doi.org/10.1002/adfm.201605817>.
3. Q Lv and Ruitao Lv, *Carbon*, **145**: 240 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.008>.
4. F. Banhart and P. M. Ajayan, *Nature*, **382**: 433 (1996); <https://doi.org/10.1038/382433a0>.
5. A. Krueger, *Carbon Materials and Nanotechnology* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH: 2010); <https://doi.org/10.1002/9783527629602.ch7>.
6. В. Д. Бланк, В. Н. Денисов, А. Захидов, А. Н. Кириченко и др., *Рос. хим. ж.*, **50**, №1: 960 (2006); V. D. Blank, V. N. Denisov, A. Zakhidov, A. N. Kirichenko et al., *Rossiyskiy Khimicheskiy Zhurnal* [Russian Chemical Journal], **50**, No. 1: 96 (2006) (in Russian).
7. Н. Е. Корниенко, *Вісник Київського університету, сер. физ.-мат. наук.*, № 3: 489 (2006); N. E. Kornienko, *Visnyk Kyivskogo Universytetu* [Kyiv University Bulletin], **3**: 489 (2006) (in Ukrainian).
8. N. E. Kornienko, N. P. Kulish, S. A. Alekseev, O. P. Dmitrenko, and E. L. Pavlenko, *Optics and Spectroscopy*, **109**, No. 5: 742 (2010); <https://doi.org/10.1134/S0030400X10110147>.
9. M. Kornienko and A. Naumenko, *Ukr. J. Phys.*, **59**, No. 3: 339 (2014); doi: 10.15407/ujpe58.02.0151.
10. N. E. Kornienko and A. P. Naumenko, *Chemical Functionalization of Carbon Nanomaterials: Chemistry and Application* (Eds. V. K. Thakur and M. K. Thakur) (Boca Raton–London–New York: CRC Press: 2015), p. 103–145, 1077.
11. V. V. Sobolev and V. V. Nemoshkalenko, *Metody Vychislitel'noy Fiziki v Teorii Tverdogo Tela* [Methods of Computational Physics in the Theory of Solids] (Kiev: Naukova Dumka: 1990) (in Russian).
12. L. Akselrud and Y. Grin, *J. Appl. Crystallogr.*, **47**: 803 (2014); <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>.
13. R. M. A. Lieth and J. C. J. M. Terhell, *Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures* (Ed. R. M. A. Lieth) (Dordrecht–Boston: 1977), p. 141–223; https://doi.org/10.1007/978-94-017-2750-1_4.
14. I. G. Vasilyeva, I. P. Asanov, and L. M. Kulikov, *J. Phys. Chem. C*, **119**, No. 40: 23259 (2015); doi/10.1021/acs.jpcc.5b07485.
15. A. Naumenko, L. Kulikov, and N. Konig, *Ukr. J. Phys.*, **61**, No. 6: 556 (2016); <https://doi.org/10.15407/ujpe61.06.0561>.
16. S. S. Bukalov, L. A. Leites, and R. R. Aysin, *Advanced Materials Letters*, **10**, No. 8: 550 (2019); doi: 10.5185/amlett.2019.2268.
17. X. Zhang, X.-F. Qiao, W. Shi, J.-B. Wu, D.-S. Jiang, and P.-H. Tan, *Chem. Soc. Rev.*, arXiv:1502.00701v1 [cond-mat.mtrl-sci] 3 Feb 2015.
18. X. Zhang, W. P. Han, J. B. Wu, S. Milana, Y. Lu, Q. Q. Li, A. C. Ferrari, and P. H. Tan, *Phys. Rev. B*, **87**: 115413 (2013); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115413>.
19. G. L. Frey, R. Tenne, M. J. Matthews, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **60**, No. 4: 2883 (1999); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.2883>.
20. J. M. Chen and C. S. Wang, *Solid State Communications*, **14**: 857 (1974); [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(74\)90150-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(74)90150-1).
21. B. C. Windom, W. G. Sawyer, and D. W. Hahn, *Tribol. Lett.*, **42**: 301 (2011); <https://doi.org/10.1007/s11249-011-9774-x>.

22. *Light Scattering in Solids II* (Moscow: Mir: 1984) (in Russian).
23. A. P. Naumenko, N. E. Kornienko, V. M. Yashchuk, V. N. Bliznyuk, and S. Singamaneni, *Ukr. J. Phys.*, **57**, No. 2: 197 (2012).
24. A. P. Naumenko, N. E. Korniyenko, V. N. Yashuk, S. Singamaneni, and V. N. Bliznyuk, *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization* (Ed. C. Kumar) (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 2012).
25. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **64**: 075414 (2001); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.075414>.
26. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362**: 2477 (2004); <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>.
27. O. O. Mykhaylyk, Y. M. Solonin, D. N. Batchelder, and R. Brydson, *J. Appl. Phys.*, **97**: 074302 (2005); <https://doi.org/10.1063/1.1868054>.
28. P. H. Tan, S. Dimovski, and Y. Gogotsi, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362**: 2289 (2004); <https://www.jstor.org/stable/4488953>.
29. Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.*, **398**: 87 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.09.024>.
30. Н. Е. Корниенко, А. Д. Рудь, А. Н. Кириченко, *Труды 9-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»* (Москва–Троицк: 2014), с. 238–244; N. E. Kornienko, A. D. Rud, and A. N. Kirichenko, *Trudy 9 Mezhdunarodnoy Konferentsii 'Uglerod: Fundamentalnyye Problemy Nauki, Materialovedenie, Tekhnologiya'* [Materials of the 9-th International Conference 'Carbon: Fundamental Problems, Materials Science, Technology'] (Moscow–Troitsk: 2014) (in Russian).
31. Н. Е. Корниенко, А. Д. Рудь, А. Н. Кириченко, *Известия вузов. Химия и химическая технология*, **58**, вып. 5: 25 (2015); N. E. Kornienko, A. D. Rud, and A. N. Kirichenko, *Izvestiya VUZuzov. 'Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya'*, **58**, No. 5: 25 (2015) (in Russian).
32. J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, and P. Ordejón, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, No. 7: 075501 (2004); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.075501>.
33. L. Gustavo de O. L. Cancado, *Raman Spectroscopy of Nanographites* (Setembro de 2006).
34. J. Robertson, *Materials Science and Engineering: R*, **37**, Iss. 4–6: 129 (2002).
35. *Light Scattering in Solids III. Resent Results* (Moscow: Mir: 1985) (in Russian).
36. M. Levy, A. Albu-Yaron, R. Tenne, D. Feuermann, E. A. Katz, D. Babai, and J. M. Gordon, *Isr. J. Chem.*, **50**: 417 (2010); <https://doi.org/10.1002/ijch.201000056>.
37. M. Chhowalla and G. A. J. Amaratunga, *Nature*, **407**: 164 (2000); <https://doi.org/10.1038/35025020>.
38. P. H. Tan, Y. M. Deng, and Q. Zhao, *Phys. Rev. B*, **58**: 5435 (1998); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.5435>.
39. P. H. Tan, Y. Tang, and Y. M. Deng, F. Li, Y. L. Wei, and H. M. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, No. 11: 1524 (1999); <https://doi.org/10.1063/1.124743>.
40. P. H. Tan, L. An, L.Q. Liu, Z. X. Guo, R. Czerw, D. L. Carroll, P. M. Ajayan, N. Zhang, and H. L. Guo, *Phys. Rev. B*, **66**: 245410 (2002); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.245410>.

41. J. A. Alonso, *Structure and Properties of Atomic Nanoclusters* (Spain: Universidad de Valladolid–Imperial College Press: 2012).
42. Н. Е. Корниенко, *Фізика живого*, **17**, № 1: 5 (2009); N. E. Kornienko, *Fizika Zhivogo* [Physics of the Alive], **17**, No. 1: 5 (2009) (in Ukrainian).
43. N. E. Korniyenko and N. P. Smolyar, *Abstracts of XVI-th Int. School-Seminar 'Spectroscopy of Molecules and Crystals'* (Sevastopol: 2003), p. 153.
44. Н. Е. Корниенко, *Сборник докладов Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела — ФТТ-2007»* (Минск: 2007), т. 2, с. 174–176; N. E. Kornienko, 'Aktualnyye Problemy Fiziki Tverdogo Tela — FTT-2007' [Actual Problems of Solid State Physics]: *Proceedings of International Scientific Conference* (Minsk: 2007), vol. 2, p. 174–176 (in Russian).
45. V. A. Karavanskii, N. N. Mel'nik, and T. N. Zavaritskaya, *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, **74**, No. 3: 204 (2001); <https://doi.org/10.1134/1.1410227>.
46. T. N. Zavaritskaya, N. N. Mel'nik, and V. A. Karavanskii, *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters.*, **79**, No. 6: 340 (2004); <https://doi.org/10.1134/1.1759410>.
47. F. C. B. Maia, R. E. Samad, J. Bettini, R. O. Freitas, N. D. V. Junior, and N. M. Souza-Neto, *Scientific Reports*, **5**: 11812 (2015); <https://doi.org/10.1038/srep11812>.
48. M. E. Kornienko, N. L. Sheiko, O. M. Kornienko, and T. Yu. Nikolaenko, *Ukr. J. Phys.*, **58**, No. 2: 151 (2013); <https://doi.org/10.15407/ujpe58.02>.
49. Н. Е. Корниенко, А. Н. Кириченко, *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*, **59**, № 9: 506 (2016); N. E. Kornienko and A. N. Kirichenko, *Izvestiya VUZov. 'Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya'*, **59**, No. 9: 50 (2016) (in Russian).
50. Н. Е. Корниенко, А. Н. Кириченко, *Материалы XXV съезда по спектроскопии* (Москва–Троицк: 2016), с. 291, 292; N. E. Kornienko and A. N. Kirichenko, *Materialy XXV S'ezda po Spektroskopii* [Materials of the XXV Congress on Spectroscopy] (Moscow–Troitsk: 2016), p. 291, 292 (in Russian).
51. Н. Е. Корниенко, В. И. Григорук, А. Н. Корниенко, *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки*, **15**, вып. 3: 953 (2010); N. E. Kornienko, V. I. Grygoruk, and A. N. Kornienko, *Vestnik Tambovskogo Universiteta. Ser: Estestvennyye i Tekhnicheskie Nauki* [Tambov University Bulletin. Natural and Technical Sciences], **15**, No. 3: 953 (2010); <https://doi.org/10.20310/1810-0198>.
52. P. Rai, D. R. Mohapatra, K. S. Hazra, D. S. Misra, Jay Ghatak, and P. V. Satyam, *Chem. Phys. Lett.*, **455**: 83 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.02.057>.

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13, Volodymyrska Str.,
01601 Kyiv, Ukraine

²I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3, Krzhizhanov's'kyy Str.,
03142 Kyiv, Ukraine

¹ TABLE. The results of x-ray investigations of 2H-MoS₂-C nanoheterostructures.

² Fig. 1. The comparison of fragments of the Raman spectra of micron particles of natural

MoS₂ (1) and MoS₂-C (mass 1%) nanoheterostructures (2) upon the laser excitation at 632.8 nm (a), and the results of the numerical decomposition of the observed band in spectrum 1 into individual Gaussian spectral components (b).

³ Fig. 2. The comparison of the Raman spectra of MoS₂-C nanoparticles with a carbon content of 0.5 wt.% (1, 2) and 1 wt.% (3) under excitation at 488 nm (1) and 632.8 nm (2, 3) (a), and the allocation of wide carbon bands on a broadband background upon excitation of 488 nm (insert in Fig. 1, a) and 632.8 nm (b) as well as a comparison of the selected *D*- and *G*-bands in the considered spectra (c).

⁴ Fig. 3. The results of numerical decomposition of the vibrational *D*- and *G*-bands in the Raman spectra of the diamond-like and graphite-like structures in MoS₂-C nanoparticles with a carbon content of 0.5 wt.% (a, c) and 1 wt.% (b), and excitation at 632.8 nm (a, b), 488 nm (c) into the Lorentz spectral components as well as the decomposition of the selected *D*- and *G*-bands in the Raman spectra of detonation nanodiamonds (excitation of 514.5 nm) into Gaussian components (c).

⁵ Fig. 4. The changes in the frequencies of the *G(k)* bands in the Raman spectra of a series of carbon materials: single-walled carbon nanotubes (CNTs), HOPG edges, multi-walled CNTs, an HOPG sample implanted with C⁺ ions upon excitation of 632.8 nm (1) and 488 nm (2), and their comparison with the frequencies of the *D*-lines of diamond-like structures in MoS₂-C NPs with a carbon content of 0.5 and 1 wt.% (3, inset) upon excitation of 632.8 nm (dark symbols) and 488 nm (bright symbols).

PACS numbers: 33.20.Fb, 78.30.-j, 78.40.-q, 78.66.-w, 78.67.Sc, 81.05.U-, 81.15.-z

Эффекты управления и усиления комбинационного рассеяния на аморфных углеродных плёнках с подслоем меди с участием фталоцианина железа

М. Ю. Барабаш¹, Н. П. Супрун², А. А. Колесниченко¹, Д. С. Леонов¹,
Р. В. Литвин¹

¹*Технический центр НАН Украины,
ул. Покровская, 13,
04070 Киев, Украина*

²*Киевский национальный университет технологий и дизайна,
ул. Немировича-Данченко, 2,
01011 Киев, Украина*

Цель работы — создание металл-диэлектрического композита на основе тонких слоёв меди и аморфного углерода, определение параметров резонансных явлений в композите и управление ими светом. В качестве образцов использовались металл-диэлектрические композиты на основе тонких слоёв аморфного углерода (*a*-C), напылённого на слой меди стеклянной подложки. Анализом служила тонкая плёнка металлофталоцианина железа (FePc). Слои композита были получены методом последовательного термического напыления в вакууме (на установке ВУП-5М с компьютерным управлением). С помощью методов оптической спектроскопии видимого диапазона и комбинационного рассеяния (КР) исследовали поведение композита при световом воздействии не-теплового характера. В результате была проведена оптимизация параметров слоя меди ($R = 8 \text{ Ом}$), показана возможность управления светом резонансными свойствами слоёв композита. Получено усиление спектра КР аналита в металл-диэлектрическом композите.

Метою роботи є створення метал-діелектричних композитів на основі тонких шарів міді й аморфного вуглецю, визначення параметрів резонансних явищ у композиті та управління ними світлом. У якості зразків використовували метал-діелектричні композити на основі тонких шарів аморфного вуглецю (*a*-C), напорошеного на шар міді скляної підкладки. Аналізом була тонка плівка металофталоціаніну Феруму (FePc). Шари композиту було одержано методом послідовного термічного напорошення у вакуумі (на установці ВУП-5М із комп'ютерним управлінням). За допомогою метод оптичної спектроскопії видимого

діапазону та комбінаційного розсіяння (КР) досліджували поведінку композиту при світловому впливі нетеплового характеру. В результаті було проведено оптимізацію параметрів шару міді ($R = 8 \text{ Ом}$), показано можливість управління світлом резонансними властивостями шарів композиту. Одержано посилення спектру КР аналіту у метал-діелектричному композиті.

Optical phenomena in spatially structured composite materials have attracted attention to the areas at intersection of optics and condensed matter physics—photonics and plasmonics. That caused the development of studies of the composites' properties and methods of their characteristics' visualization. The spectroscopy of aperiodic structures and the methods of controlling their properties by means of the interaction of light with a composite material are of increased interest and relevant. The goal of this study is the development of metal–dielectric composite based on thin layers of copper and amorphous carbon ($a\text{-C}$), determination and controlling of the parameters of the resonance phenomena in composite. Metal–dielectric composites based on amorphous-carbon thin layers deposited on a copper layer over a glass substrate are used as samples. A thin film of iron metallophthalocyanine (FePc) is used as an analyte. The composite layers are obtained by means of the sequential thermal spraying in a vacuum using the PC controlled vacuum machine VUP-5M. Using the methods of optical spectroscopy in a visible range and Raman scattering, the composite reaction on non-thermal irradiation is studied. As a result, the parameters of the copper layer are optimized ($R = 8 \text{ }\Omega$), and the possibility of controlling the resonance properties of the composite layers by means of the light irradiation is shown. The amplification of the Raman spectra of an analyte in a metal–dielectric composite is obtained.

Ключевые слова: тонкие плёнки металла, аморфный углерод, комбинационное рассеяние, структурированный композит, металлофталоцианин.

Ключові слова: тонкі плівки металу, аморфний вуглець, комбінаційне розсіяння, структурований композит, металофталоціанін.

Key words: thin metal films, amorphous carbon, Raman scattering, structured composite, metallophthalocyanine.

(Получено 3 февраля 2020 г.; после доработки — 28 марта 2020 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Оптические явления в пространственно структурированных композитных материалах привлекли внимание к областям на стыке оптики и физики конденсированных сред: фотоники [1] и плазмоники [2]. Они вызвали развитие исследований свойств композитов, методов визуализации их характеристик. Повышенное

внимание вызывают спектроскопия аperiодических структур и возможности управления их свойствами при взаимодействии света с веществом композита, что является актуальным.

В последнее время значительно возрос интерес к углеродному материаловедению. Одним из перспективных направлений получения наноматериалов с новыми свойствами является использование углеродных сред. Углерод — элемент, отличающийся от других элементов способностью образовывать структуры, которые характеризуются ближним, средним и дальним порядком в расположении собственных атомов. Также он является уникальным веществом благодаря его способности образовывать связи с различными электронными конфигурациями: 100% sp^2 -форма чистого углерода — графит, тригональная конфигурация атомов; 100% sp^3 — алмаз, тетрагональная конфигурация атомов.

В частности, a -C рассматривается в качестве исходного материала для создания новых наноструктурированных материалов для функциональных элементов устройств электроники и нанофотоники. Получение оптимальных функциональных характеристик наноуглеродных материалов непосредственно связано с их внутренней структурой, которая может значительно изменяться в зависимости от условий получения и дополнительной обработки. Поэтому информация об их структуре и влиянии на неё различных методов обработки крайне важна для целенаправленного создания наноуглеродных материалов с заданными физическими свойствами. Информация о влиянии структуры наноуглеродных материалов на их оптические характеристики является ключевой при определении условий получения образцов с улучшенными функциональными параметрами для создания элементов электроники и нанофотоники. Поэтому такие исследования являются актуальной проблемой индустрии создания наносистем. Обычно аморфный углерод напыляют на диэлектрические подложки и подложки с медным подслоем [3]. Такие подложки влияют на оптические и плазмонные свойства композитов из a -C в результате плазмон-поляритонных в металлической плёнке и плазмон-фононных взаимодействий со слоем углерода. Известно, что кристаллические плёнки графена усиливают сигнал комбинационного рассеяния (КР) аналита [4, 5]. Однако механизмы, которые лежат в основе усиления сигнала КР, до конца не изучены. Гигантское КР проявляется благодаря молекулам, адсорбированным на неровной поверхности, или плазмонным наноструктурам, что позволяет выявить присутствие отдельных молекул. Известны два механизма, которые позволяют получить гигантское КР: увеличение интенсивности локальных электромагнитных полей вокруг металлических структур (электромагнитный механизм) и взаимодействие между образцом и подложкой с переносом заряда

между ними. Второй механизм обычно трудно выявить и использовать, поскольку по своим масштабам он вызывает меньшее влияние, нежели электромагнитный механизм, который даёт возможность получить «чистый» сигнал КР аналита. Сочетание таких металлических плёнок с тонкими плёнками аморфного углерода ($d < 100$ нм), которые усиливают КР именно с помощью второго механизма (фаза sp^2 -гибридизации) и имеют спектры КР с широкими пиками, позволяет значительно усилить спектр КР и одновременно увеличить отношение сигнал/шум анализируемого вещества.

В данной работе обсуждается методика идентификации резонансных свойств металлического слоя, возможность управления светом резонансными характеристиками композита. Исследовано усиление спектров КР металлофталочианина с помощью тонкого слоя a -C на стеклянной подложке и на стеклянной подложке с медным подслоем. Металлофталочианин привлекает внимание по многим параметрам; они химически инертны и термически устойчивы, образуют тонкие поликристаллические или аморфные плёнки (технологичны), обладают полупроводниковыми свойствами. Они имеют широкие перспективы использования в полупроводниковых устройствах, солнечных элементах, газовых сенсорах. Актуальным является их использование в чувствительных элементах датчиков преобразования первичной информации. К ним относятся измерители различных диапазонов энергии, датчики давления, температуры, определители компонентного содержания газовых и жидкостных растворителей. Поэтому целью работы было создание металл-диэлектрического композита на основе тонких слоёв меди и аморфного углерода, определение резонансных характеристик композита и управление ими светом.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Напыление проводили с помощью компьютеризированного вакуумного универсального поста ВУП-5М. Образцы для исследований получали методом электродугового напыления в вакууме тонких (3–100 нм) слоёв a -C и электронным испарением меди на предварительно разогретые до 573 К стеклянные подложки с последующим напылением тонкого слоя металлофталочианина железа (FePc). При напылении использовали фильтр ионного потока с целью удаления из потока массивных частиц. Давление остаточных газов в камере не превышало 10^{-2} – 10^{-3} Па, напряжённость поля составляла $E = 60$ – 80 В/см². В качестве испарителя меди использовали вольфрамовую спираль толщиной $d = 5 \cdot 10^{-3}$ м. Оптимальное расстояние от испарителя до подложки составляло $(7\text{--}8) \cdot 10^{-2}$ м; это способствовало равномерному осаждению тонких

плёнок. Контроль испарения оценивали по смещению резонансной частоты кварцевого датчика (10 МГц), что позволяло обеспечить необходимую толщину плёнок. Преимуществом метода является простота конструкции камеры и расположение испарителей, а также возможность проведения отжига за один цикл без разгерметизации камеры. Весь процесс испарения контролировался программным обеспечением с выводом данных на экран монитора персонального компьютера (ПК). Спектры КР и спектры поглощения образцов исследовали с помощью Renishaw Raman и Shimadzu-260. Длина возбуждающей волны КР составляла 633 и 785 нм. В качестве подложек использовали полированное стекло (cat.no.7102, China) толщиной 10^{-3} м и площадью $0,1 \text{ м}^2$. В таких стёклах сигнал КР сопровождается люминесценцией [6], которая является нежелательным фоном. Однако в работе люминесценция использовалась в качестве излучения, которое тестируется для исследования резонансных свойств тонких слоёв меди. В качестве анализа использовали плоскую молекулу феррофталоцианина (FePc) (рис. 1). Она имеет структуру, которая напоминает кристаллическую решётку графена (и подобных ему двумерных материалов).

Молекула *MePc* состоит из 3 частей:

- центрального атома металла-комплексобразователя (ЦАМ);
- внутренней π -системы, которая содержит восемь атомов углерода и восемь атомов азота;
- четырёх бензольных колец с разными замещениями.

Металлофталоцианин размещается на поверхности углеродной плёнки, хорошо рассеивает комбинационное излучение, имеет малую фоновую фотолюминесценцию. Исследовали два варианта: в первом на стеклянные подложки были напылены только тонкие плёнки FePc, во втором на подложки были последовательно

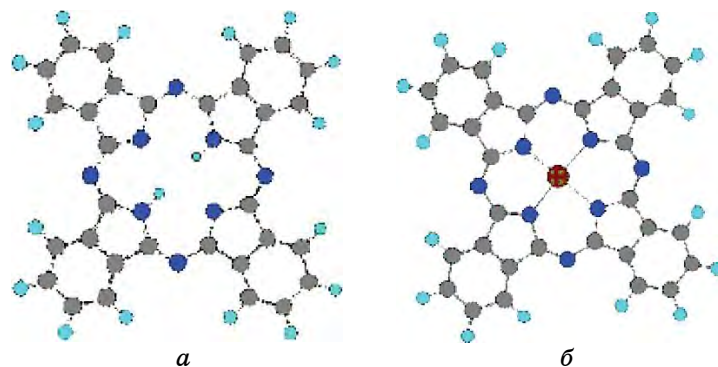


Рис. 1. Строение молекулы фталоцианина: *a* — без атома металла; (*б*) — с металлокомплексом [7].¹

напылены тонкие плёнки меди и FePc или *a*-C с подслоем меди и FePc. Сигналы КР этих систем сравнивали между собой.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 приведены спектры КР стеклянной подложки, которые получены с различной интенсивностью и длиной волны возбуждающего света. Спектры имеют разную форму, зависят от длины волны возбуждающего света. Спектр ($I_{\text{возб}}$, $\lambda = 786$ нм) представляет собой совокупность широких контуров. Они не имеют узких пиков, которые соответствуют микропримесям стеклянной матрицы. Амплитуда сигнала рассеяния при возбуждающем свете с $\lambda = 633$ нм (1,96 эВ) меньше, чем с $\lambda = 785$ нм (1,6 эВ), что не характерно для фотолюминесценции.

Спектр КР показывает монотонное увеличение сигнала в низкоэнергетической области, что подтверждается наличием глубоких дефектных уровней. Интенсивность КР увеличивается в 2 раза при увеличении интенсивности возбуждающего света в 10 раз. Такая зависимость сигнала рассеяния не типична для спонтанного и вынужденного КР. Это может свидетельствовать о рекомбинационной люминесценции стекла под действием возбуждающего света КР. В этом случае при возбуждении в стекле ионизируются определённые центры, в процессе чего образуются две разноимённо заряженные и независимые друг от друга частицы. Излучение происходит при их рекомбинации и характеризуется значительным стоксовым сдвигом [6].

Исследовались плёнки меди на стеклянной подложке с электрическим сопротивлением от 7 Ом до 4 МОм, которые были получены с помощью термического напыления в вакууме. Спектры поглощения (рис. 3) плёнок имеют характерные полосы поглощения (минимум при $\lambda = 560$ нм), которые перестают проявляться с увеличением сопротивления плёнок. Плёнки с сопротивлением 7–10 Ом имеют максимум кривой поглощения порядка 700 нм, который можно связать с эффектом плазмонного поглощения. Более тонкие плёнки такого максимума не имеют. Длинноволновой порог спектра поглощения показывает, что оптическая ширина запрещённой зоны плёнки равна $E_g \cong 2,20$ эВ. Это соответствует оксиду меди ($E_g = 2,18$ эВ). Поведение спектральных кривых поглощения с уменьшением толщины плёнок меди можно объяснить увеличением доли оксида меди в тонких плёнках меди, так как медь поглощает в длинноволновой области спектра, а оксид меди не поглощает в этой области спектра. Увеличение доли оксида меди может происходить в результате окисления плёнок при напуске воздуха в вакуумную камеру, что сопровождается 20% увеличением их сопротивления.



Рис. 2. Спектр КР стекла (cat.no.7102, China). Максимальная мощность излучения лазера (633,785 нм) — 100 мВт и 300 мВт соответственно.²

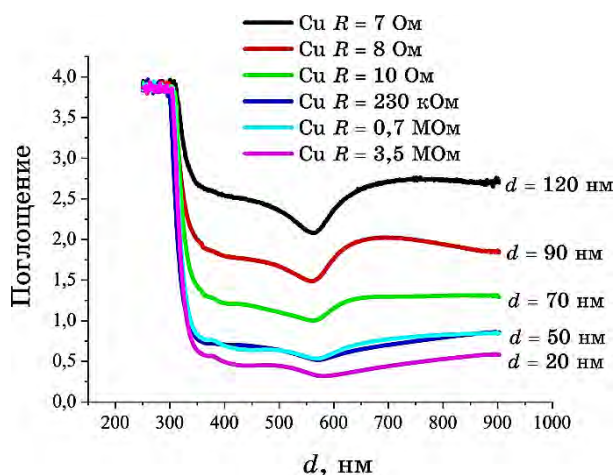


Рис. 3. Спектры поглощения плёнок меди разной толщины на стеклянной подложке (cat.no.7102).³

На рисунке 3 приведены спектры КР плёнок меди, полученные с различной напряжённостью ($E = 80, 74, 70$ В/см) поля электронного испарителя вакуумной установки. В спектрах КР плёнок меди присутствует характерная для неё полоса (615 нм) [8] и характерная полоса (1340 нм) для стеклянной подложки. Спектры КР плёнок имеют различный вид при возбуждении светом с длиной волны 630 и 785 нм из-за различной структуры плёнок, спектрального состава излучения стекла. Плёнка с сопротивлением 7 Ом/см^2 поглощает сильнее, чем плёнки с сопротивлением 8

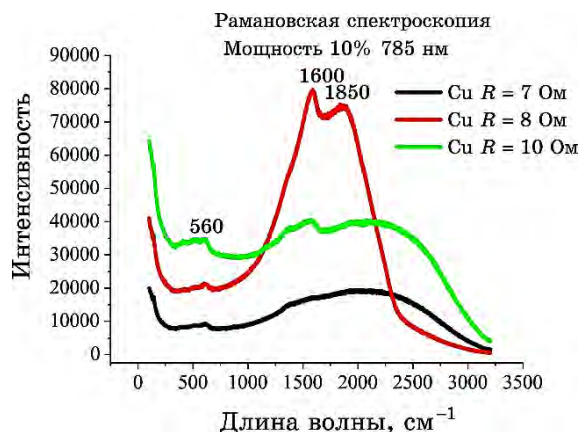


Рис. 4. Спектр КР плёнок меди различной толщины на стеклянной подложке.⁴

и 10 Ом/см^2 (рис. 3).

Однако плёнка с сопротивлением 8 Ом имеет наибольшую (рис. 4) интенсивность КР (полосы 1600 см^{-1} и 1850 см^{-1}), что свидетельствует о наличии нелинейных оптических свойств, которые связаны с фрактальной структурой агрегатов плёнки. Известно, что фрактальная структура кластеров приводит к возникновению значительных оптических нелинейностей на частоте поверхностного плазмона. В силу присущей фракталам локальной анизотропии окружения каждой частицы взаимной компенсации локального поля не происходит. Поэтому оптическое излучение индуцирует электродинамические взаимодействия фрактальных частиц, и вблизи частиц, составляющих фрактал, возникают локальные поля, в десятки раз превышающие среднее поле, которое возбуждает плазмонные колебания [9].

Это сопровождается появлением резонансов электромагнитного поля внутри металлических частиц плёнки, переносом электронов из частиц металла в матрицу стекла, что приводит к увеличению интенсивности излучения. Подобные эффекты наблюдались и в подложках с медными слоями с сопротивлением в несколько кОм/см^2 , хотя интенсивность спектра КР была меньше.

На рисунке 5 видно, что вид спектра КР плёнок меди изменяется в результате двукратного увеличения длительности возбуждающего света КР. Было установлено изменение размера и цвет светового пятна КР. Его форма деформируется, по границе возникают отростки. Можно предположить, что под воздействием света изменяется структура медной плёнки, например, восстановление меди плёнки в результате воздействия света КР или стимуляции процессов рекристаллизации [10–12]. Это обусловле-

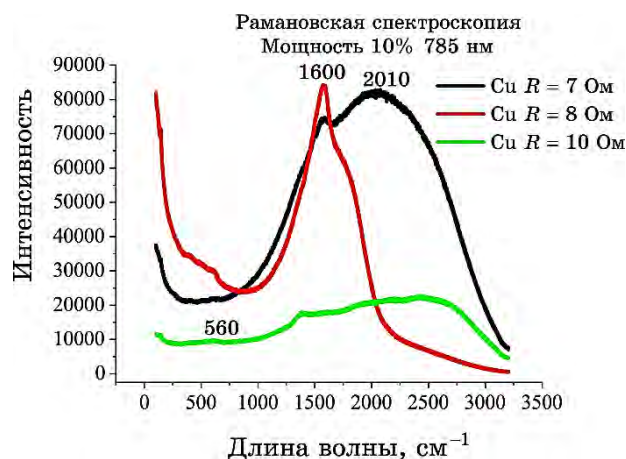


Рис. 5. Влияние двойной экспозиции возбуждающего света КР на спектр плёнок меди различной толщины.⁵

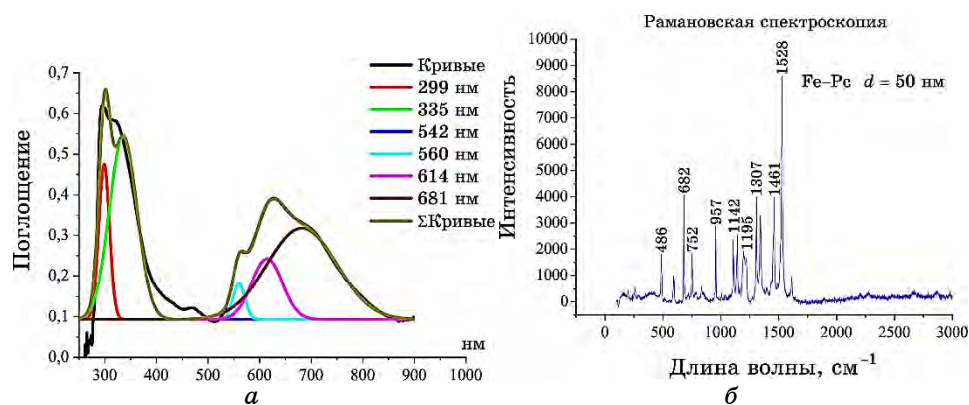


Рис. 6. Спектр поглощения и КР плёнки фталоцианина FePc, которая напылена в вакууме толщиной $d = 50 \text{ нм}$: а — спектр поглощения FePc на стекле; б — спектр КР FePc на стекле [6].⁶

но тем, что система подложка–плёнка является неравновесной. Такая неравновесность есть следствие напряжений, которые имеются в плёнке. При наличии внешнего воздействия происходит стимуляция релаксации напряжений. Это вызывает изменение амплитуды и формы спектра КР, которые отображают изменения параметров резонансных явлений медной плёнки.

На рисунке 6, а приведён спектр поглощения плёнки фталоцианина на стеклянной подложке. Он состоит из шести полос поглощения, что типично для систем из π -сопряжённых связей. На рисунке 6, б показан спектр КР напылённой плёнки фталоциа-

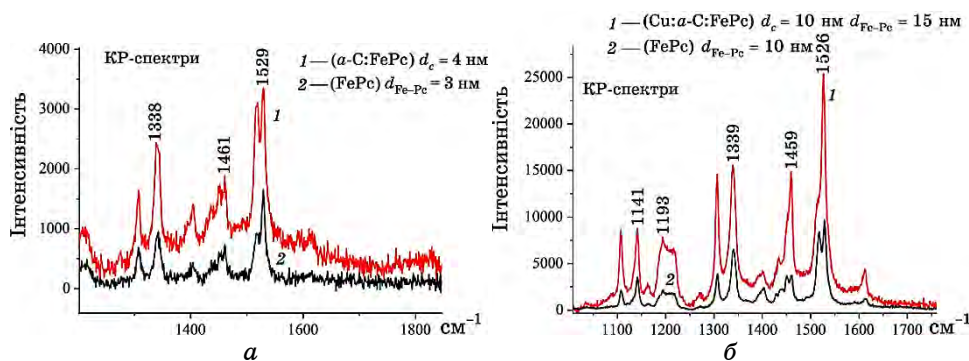


Рис. 7. Спектры КР композита $a\text{-C:FePc}$: а) 1 — слой $a\text{-C:FePc}$ на стекле, 2 — слой FePc на стекле; б) 1 — слой композита $\text{Cu}:a\text{-C:FePc}$ на стекле, 2 — слой Cu:FePc на стекле.⁷

нина с типичными полосами.

На рисунке 7 приведены спектры КР обеих систем с компенсацией фона для систем $a\text{-C:FePc}$ и $\text{Cu}:a\text{-C:FePc}$. КР-спектроскопия FePc показала усиление колебательных мод при толщине $d = 15$ нм и $a\text{-C}$ — $d = 10$ нм. Наибольшее усиление имеют плёнки с толщиной близко 10 нм в полосах 1339 нм и 1526 нм.

4. ВЫВОДЫ

В работе рассмотрена технология получения плазмонного наноматериала на основе тонких слоёв меди, аморфного углерода со слоем металлофталоцианина $\text{Cu}:a\text{-C:FePc}$. Показано, что плазмонные свойства тонких ($d \sim 10$ нм) плёнок Cu , аморфной матрицы $a\text{-C}$ и нанокластеров FePc в качестве анализита характеризуются десятикратным усилением спектра КР и широкой полосой спектра поглощения от 300 нм до 560 нм. Предложена методика визуализации плазмонных свойств металл-диэлектрического композита с использованием фотолюминесценции стеклянной подложки совместно со спектрами поглощения и КР. Световое воздействие позволяет управлять величиной и полосой резонансных свойств такого композита. Полученные металлические плёнки могут использоваться в целенаправленном улучшении спектроскопии усиленной поверхностью комбинационного рассеяния (surface-enhanced Raman spectroscopy—SERS).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, and R. D. Meade, *Photonic*

- Crystals: Molding the Flow of Light. 2nd Ed.* (Princeton University Press: 2008).
2. В. В. Климов, *Наноплазмоника* (Москва: Физматлит: 2010).
 3. М. Ю. Барабаш, А. А. Колесніченко, Д. С. Леонов, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **15**, вип. 4: 781 (2017).
 4. X. Ling, W. Fang, Y.-H. Lee, P. T. Araujo, X. Zhang, J. F. Rodriguez-Nieva, Y. Lin, J. Zhang, J. Kong, and M. S. Dresselhaus, *Nano Lett.*, **14**, No. 6: 3033 (2014); <https://doi.org/10.1021/nl404610c>.
 5. Y.-K. Kim, G. Ok, S.-W. Choi et al., *Nanoscale*, **9**: 5872 (2017).
 6. В. И. Арбузов, *Основы радиационного оптического материаловедения: Учебное пособие* (Санкт-Петербург: СПбГУИТМО: 2008).
 7. Л. Г. Пахомов, Е. С. Леонов, *Пленочные структуры на основе органических полупроводников* (Нижний Новгород: 2007).
 8. Ph. Colomban and H. D. Sreiber, *J. Roman Spectroscopy*, **36**, No. 9: 857 (2005).
 9. A. V. Butenko, Yu. E. Danilova, P. A. Chubakov et al., *Z. Phys. D*, **17**: 283 (1990).
 10. M. Yu. Barabash and E. L. Martynchuk, *XXII Galyna Puchkovska International School–Seminar ‘Spectroscopy of Molecules and Crystals (September 27–October 4, 2015, Chynadiyovo, Zakarpattia, Ukraine)*, p. 270.
 11. М. Ю. Барабаш, *Журнал нано- та електронної фізики*, **10**, № 1: 01025(5с) (2018).
 12. M. Yu. Barabash, G. G. Vlaykov, A. A. Kolesnichenko et al., *Lecture Notes in Mechanical Engineering. Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings* (Singapore: Springer Nature Pte. Ltd: 2019), p. 169; doi.org/10.1007/978-981-13-6133-3_17.

REFERENCES

1. J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, and R. D. Meade, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light. 2nd Ed.* (Princeton University Press: 2008).
2. V. V. Klimov, *Nanoplazmonika* (Moscow: Fizmatlit: 2010) (in Russian).
3. M. Yu. Barabash, A. A. Kolesnichenko, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **15**, No. 4: 781 (2017) (in Russian).
4. X. Ling, W. Fang, Y.-H. Lee, P. T. Araujo, X. Zhang, J. F. Rodriguez-Nieva, Y. Lin, J. Zhang, J. Kong, and M. S. Dresselhaus, *Nano Lett.*, **14**, No. 6: 3033 (2014); <https://doi.org/10.1021/nl404610c>.
5. Y.-K. Kim, G. Ok, S.-W. Choi et al., *Nanoscale*, **9**: 5872 (2017).
6. V. I. Arbuzov, *Osnovy Radiatsionnogo Opticheskogo Materialovedeniya: Uchebnoye Posobie* (St. Petersburg: SPbGUITMO: 2008) (in Russian).
7. L. G. Pakhomov and E. S. Leonov, *Plenochnyye Struktury na Osnove Organicheskikh Poluprovodnikov* (Nizhny Novgorod: 2007) (in Russian).
8. Ph. Colomban and H. D. Sreiber, *J. Roman Spectroscopy*, **36**, No. 9: 857 (2005).
9. A. V. Butenko, Yu. E. Danilova, P. A. Chubakov et al., *Z. Phys. D*, **17**: 283 (1990).
10. M. Yu. Barabash and E. L. Martynchuk, *XXII Galyna Puchkovska International School–Seminar ‘Spectroscopy of Molecules and Crystals (September*

- 27–October 4, 2015, Chynadiyovo, Zakarpattia, Ukraine), p. 270.
11. M. Yu. Barabash, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **10**, No. 1: 01025(5cc) (2018) (in Russian).
 12. M. Yu. Barabash, G. G. Vlaykov, A. A. Kolesnichenko et al., *Lecture Notes in Mechanical Engineering. Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings* (Singapore: Springer Nature Pte. Ltd: 2019), p. 169; doi.org/10.1007/978-981-13-6133-3_17.

¹Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,

13, Pokrovska Str.,
04070 Kyiv, Ukraine

²Kyiv National University of Technologies and Design,
2, Nemyrovych-Danchenko Str.,
01011 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. The structure of the phthalocyanine molecule: (a) without a metal atom; (b) with a metal complex.

² Fig. 2. Raman scattering spectra of glass (cat.no.7102, China). Maximum laser radiation power (633,785 nm)—100 mW and 300 mW, respectively.

³ Fig. 3. Absorption spectra of copper films with different thicknesses on glass (cat.no.7102).

⁴ Fig. 4. Raman spectra of copper films with different thicknesses on a glass substrate.

⁵ Fig. 5. The effect of the double exposure of light initiating the Raman scattering on the spectra of copper films with different thicknesses.

⁶ Fig. 6. Absorption and Raman spectra of phthalocyanine (FePc) vacuum deposited films thickness $d = 50$ nm: a —absorption spectra of FePc on glass; b —Raman spectra of FePc on glass [10].

⁷ Fig. 7. Raman scattering spectra of system a -C:FePc: (a) 1— a -C:FePc layers over on glass; 2—FePc layer on glass; (b) 1—Cu: a -C:FePc layers on glass; 2—Cu:FePc layers on glass.

PACS numbers: 61.72.Ff, 61.72.Mm, 68.35.Ct, 68.37.Ps, 68.55.J-, 81.15.Cd, 81.15.Gh

Morphology of Thin Films $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ Obtained by Different Methods

O. M. Bordun¹, I. O. Bordun¹, I. M. Kofliuk¹, I. Yo. Kukharsky¹,
I. I. Medvid¹, Zh. Ya. Tsapovska¹, and D. S. Leonov²

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
50, Drahomanov Str.,
UA-79005 Lviv, Ukraine*

²*Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13, Pokrovska Str.,
UA-04070 Kyiv, Ukraine*

Thin $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ films are obtained by the method of radio-frequency (RF) ion-plasma sputtering in an argon atmosphere and discrete evaporation in vacuum. Investigation of the surface morphology of thin films by atomic force microscopy (AFM) shows that, when switching from RF sputtering to discrete evaporation, the mean square surface roughness increases at close diameters of nanocrystallite grains on the film surface. As established, the grain-size distribution during RF sputtering corresponds to the normal logarithmic distribution with one distribution centre, and for discrete evaporation, this is with two distribution centres. The ratio of distribution centres indicates the coalescence of grains with themselves.

Методом високочастотного (ВЧ) йонно-плазмового розпорошення в атмосфері аргону та дискретного випаровування у вакуумі одержано тонкі плівки $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$. Дослідження морфологій поверхні тонких плівок методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) показало, що при переході від ВЧ-розпорошення до дискретного випаровування зростає середня квадратична шерсткість поверхні за близьких величин діаметрів нанокристалічних зерен на поверхні плівок. Встановлено, що розподіл зерен за діаметром при ВЧ-розпорошенні відповідає нормальному логаритмічному розподілу з одним центром розподілу, а при дискретному випаровуванні — з двома центрами розподілу. Співвідношення центрів розподілу вказує на зрощування зерен між собою.

Методом високочастотного (ВЧ) ионно-плазменного распыления в атмосфере аргона и дискретного испарения в вакууме получены тонкие плёнки $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$. Исследование морфологии поверхности тонких плёнок методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) показало, что при перехо-

де от ВЧ-распыления к дискретному испарению возрастает средняя квадратическая шероховатость поверхности при близких величинах диаметров нанокристаллических зёрен на поверхности плёнок. Установлено, что распределение зёрен по диаметру при ВЧ-распылении соответствует нормальному логарифмическому распределению с одним центром распределения, а при дискретном испарении — с двумя центрами распределения. Соотношение центров распределения указывает на срастание зёрен между собой.

Key words: yttrium oxide, thin films, nanocrystallite.

Ключові слова: оксид ітрію, тонкі плівки, нанокристаліти.

Ключевые слова: оксид иттрия, тонкие плёнки, нанокристаллиты.

(Received 28 January, 2020)

1. INTRODUCTION

Significant interest in the study of nanostructures of various chemical composition, structure and morphology caused by interesting physicochemical, electrical, optical and other properties of nanomaterials, which open up broad prospects for their practical application [1–3]. Among them, a special place is occupied by materials doped with rare-earth ions (REI), which are key elements of modern devices for generating, transmitting, and controlling optical signals. One of the most used REIs is europium Eu^{3+} , which is widely used in nuclear power, to generate laser radiation in the visible spectrum with a wavelength of $0.61\ \mu\text{m}$, and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ is the most efficient phosphor emitting in the red spectrum [4–6]. The combination of small sizes of crystalline particles and the presence of dopants as luminescent centres, *i.e.*, ions of rare-earth metals, provides high efficiency and stability of the luminescence of such materials, expanding their potential areas of application. An analysis of the size, morphological, and structural characteristics of nanoparticles suggests that they largely depend on the method and conditions for producing nanostructures [7–9]. This led to the study of the surface morphology of thin $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ films obtained by radio-frequency (RF) ion-plasma sputtering and discrete thermal evaporation in vacuum. Among the high-precision methods in determining the size and morphology of nanoparticles include atomic force microscopy (AFM), which was used in this work.

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Thin films of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ with a thickness of $0.2\text{--}1.0\ \mu\text{m}$ were obtained

by RF ion-plasma sputtering and discrete evaporation in vacuum on fused v-SiO_2 quartz substrates. RF sputtering was carried out in an argon atmosphere in a system using the magnetic field of external solenoids for compression and additional ionization of the plasma column. The feedstock was Y_2O_3 grade ИТО-И and Eu_2O_3 with grade «ос.ч». The activator concentration was 1 mol.%. After deposition of the films, the heat treatment in air at 950–1050°C was held.

Using the x-ray diffraction analysis (Shimadzu XDR-600), the structure and phase composition of the films were studied. X-ray diffraction studies showed the presence of a polycrystalline structure with a predominant orientation in the (222) plane. The form of the obtained diffraction patterns is almost analogous to the diffraction patterns of pure Y_2O_3 films that we presented in [10]. All diffraction maxima are identified according to the selection rules and belong to the space group $T_h^7 = Ia^3$, which indicates the cubic structure of the obtained films.

The surface morphology of films was investigated using an atomic force microscope (AFM) ‘Solver P47 PRO’. Processing of experimental data and calculation of surface morphology parameters was carried out using the Image Analysis 2 software package.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Microphotographs of the surface of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ films obtained by RF sputtering and discrete evaporation obtained using AFM are shown in Fig. 1.

The topography of the samples was quantitatively characterized by standard parameters: root mean square roughness, maximum grain height with diameter and grain height, which were calculated according to AFM data for sections of the same size (1000×1000 nm). The characteristic parameters of thin films $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ obtained by various methods are listed in Table.

The analysis of AFM images (Fig. 1) and parameters of crystalline grains (Table) of the surface of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ films shows that, upon transition from RF sputtering to discrete evaporation, the root mean square surface roughness and the maximum grain height increase. An increase in the root mean square roughness parameter indicates a complication of the surface structure. A comparison of the histograms of the distribution of heights (Fig. 2) shows that, when switching from RF, sputtering into discrete evaporation leads to the formation of sharper peaks on the film surface.

A slight decrease in the grain concentration and a simultaneous increase in grain sizes in thin films $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ upon transition from RF-sputtering into discrete evaporation (Table) indicate the possibility of the surface transition of the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ film upon discrete evap-

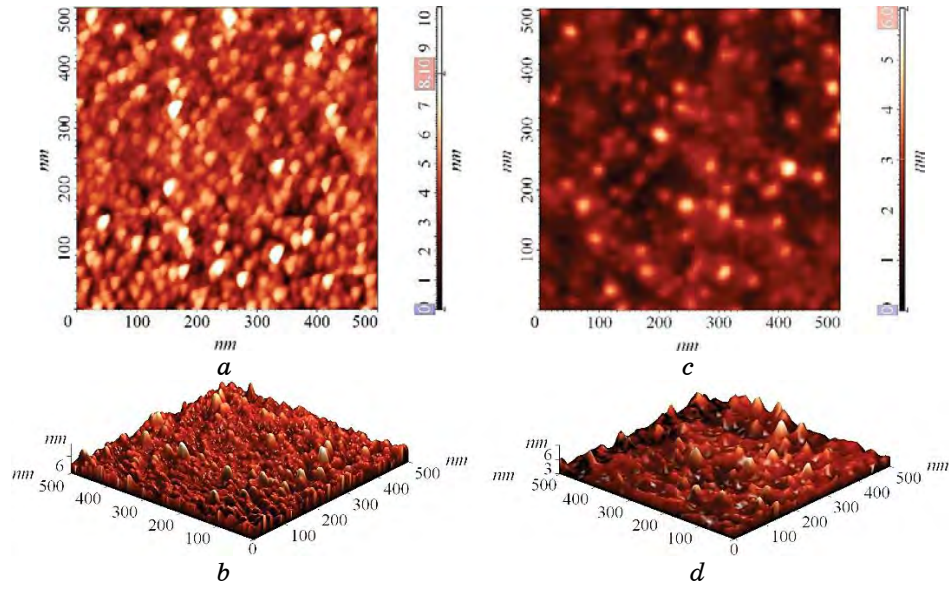


Fig. 1. Images of the surface morphology of a thin film $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ obtained by RF sputtering (*a*, *b*) and discrete evaporation (*c*, *d*). Image *a* and *c* are two-dimensional, *b* and *d* are three-dimensional.

TABLE. Parameters of crystallite grains of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ thin films.

Parameter	RF-sputtering	Discrete evaporation
Grains diameter, nm	15.7	15.7
Root mean square roughness, nm	0.7	1.2
Max height grains, nm	6.0	10.3
Grains volume, nm^3	1123.5	1469.5

oration to a more nanostructured state due to crystallization of the surface layer.

In general, it was found that the grain size distribution is fairly well described by the normal logarithmic law typical for polycrystalline materials [11]:

$$f(d) = \frac{1}{\sigma d \sqrt{2\pi}} e^{-[\ln d - \mu]^2 / 2\sigma^2},$$

where d is the grain diameter, σ is the standard deviation (dispersion) of $\ln d - \mu$, μ is the average value of $\ln d$.

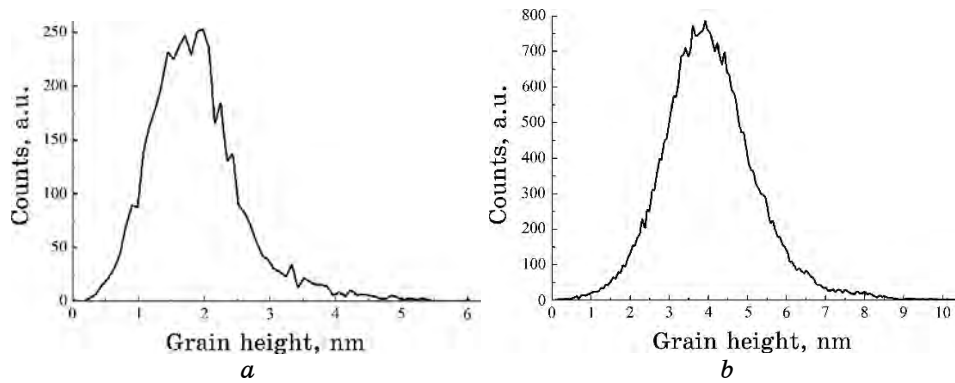


Fig. 2. Grain height distribution on an AFM image of thin films $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ obtained by RF sputtering (a) and discrete evaporation (b).

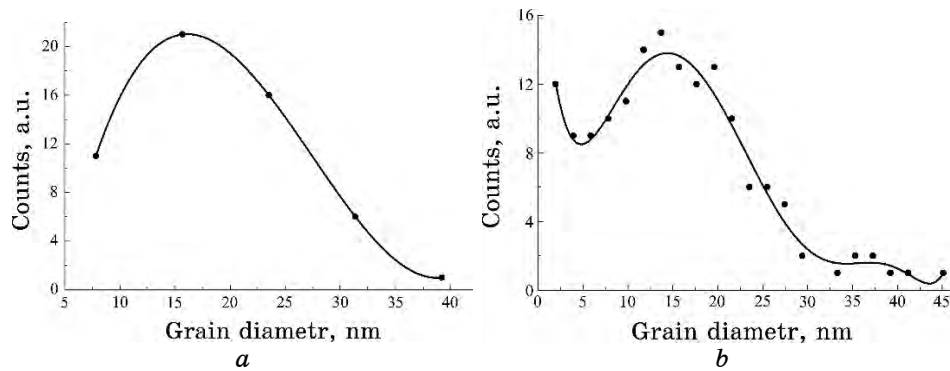


Fig. 3. Distribution of grain diameter sizes and calculated approximation of the diameter distribution on AFM images of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ thin films obtained by RF sputtering (a) and discrete evaporation (b).

The larger grain growth of the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ film during discrete sputtering relative to RF sputtering leads to the appearance of additional maxima in the calculated diameter distribution of grains in AFM images (Fig. 3).

The analysis shows that, for the surface of films during RF sputtering, one division is observed in diameter with a maximum of about 16 nm and a dispersion of 3 nm, and with discrete evaporation, at least two distributions with maxima of about 16 and 36 nm and a dispersion of 3.3 and 3.0 nm, respectively, and a certain increase in the number of grains in the region of small diameters. Since the centres of the obtained distributions are fairly closely related as integers 1:2, this indicates a certain intergrowth of small grains with the formation of large ones.

4. CONCLUSIONS

It has been established that, during RF ion-plasma sputtering and discrete evaporation, polycrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ films consisting of nanometer grains are formed. According to AFM data, it is shown that, upon transition from RF sputtering to discrete evaporation, the mean square surface roughness increases, although the average grain diameter on the film surface in both cases is 15.7 nm. In this case, the diameter distribution of grains during RF sputtering corresponds to the normal logarithmic distribution with one distribution centre, and for discrete evaporation, this is with two distribution centres, which approximately correlate as 1:2 that indicates grain coalescence.

REFERENCES

1. K. M. Nissamudeen and K. G. Gopchandran, *J. Alloys and Compounds*, **490**: 399 (2010).
2. P. Packiyaraj and P. Thangadurai, *J. Luminescence*, **145**: 997 (2014).
3. H. Huang, G. A. Xu, W. S. Chin, and L. M. Gan, *Nanotechnology*, **13**, No. 3: 318 (2002).
4. C. Shanga, X. Shang, Y. Qu, and M. Li, *Chem. Phys. Lett.*, **501**, Nos. 4–6: 480 (2011).
5. O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, Zh. Ya. Tsapovska, and M. V. Partyka, *J. Appl. Spectrosc.*, **84**, No. 6: 1072 (2018).
6. H. M. Abdelaal, A. Tawfik, and A. Shaikjee, *Mater. Chem. Phys.*, **242**: 122530 (2020).
7. Hai Guo and Yan Min Qia, *Opt. Materials*, **31**, No. 3: 583 (2009).
8. O. M. Bordun and I. M. Bordun, *Optika i Spektroskopiya*, **88**, No. 5: 775 (1997).
9. L. Wen, X. Sun, Q. Lu, and G. Xu, *Opt. Mater.*, **29**: 239 (2006).
10. O. M. Bordun, I. O. Bordun, and I. Yo. Kukharskyy, *J. Appl. Spectrosc.*, **82**, No. 3: 390 (2015).
11. J. E. Palmer, C. V. Thompson, and H. I. Smith, *J. Appl. Phys.*, **62**, No. 6: 2492 (1987).

PACS numbers: 71.15.Dx, 71.15.Mb, 71.20.Nr, 73.20.At, 73.21.Ac, 78.20.Ci, 78.70.En

Динаміка зміни електронних та оптичних властивостей твердих розчинів заміщення $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$

Г. А. Ільчук, Е. О. Змійовська, Р. Ю. Петрусь, І. В. Петрович,
І. В. Семків, А. І. Кашуба

Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. Степана Бандери, 12,
79013 Львів, Україна

Подано результати досліджень з перших принципів електронних та оптичних властивостей твердих розчинів $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0,125-0,875$). Розраховано електронні густини станів і енергетичний спектр твердих розчинів $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з кроком $\Delta x=0,125$. Встановлено концентраційну залежність ширини забороненої зони. Визначено динаміку зміни основних оптичних параметрів (діелектричної проникності, показника заломлення, коефіцієнта відбивання) із вмістом Сульфуру. Наведено результати експериментальних досліджень нанорозмірних тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0,30\pm 1$). Тонкі плівки було одержано методом хемічного осадження на кварцові підкладинки. Аналізу одержаних плівок і морфології поверхні проводили з використанням Х-променевої флуоресценції та растрової електронної мікроскопії. Встановлено залежність ширини забороненої зони від часу осадження тонких плівок. Розраховано середній розмір кристалітів і густину дислокацій тонкої плівки CdSeS .

The results of first-principle studies of the electronic and optical properties of solid $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ solutions ($x=0.125-0.875$) are presented. The electronic energy spectrum and density of states of solid $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ solutions with a step $\Delta x=0.125$ are calculated. The concentration dependence of the band-gap width is established. The dynamics of changes of basic optical constants (dielectric constant, refractive index, and reflection coefficient) as functions of sulphur content is determined. The results of experimental investigations of thin $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ films ($x=0.30\pm 1$) are presented. Thin films are obtained by chemical deposition on quartz substrates. The analysis of obtained films and morphology of surfaces is performed using both x-ray fluorescence and scanning electron microscopy. The dependence of band gap on the deposition time for thin films is established. Both the average crystallite size and the dislocation density of the thin CdSeS film are calculated.

Представлены результаты *ab initio* исследований электронных и оптических свойств твёрдых растворов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0,125-0,875$). Рассчитаны электронные плотности состояний и энергетический спектр твёрдых растворов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ с шагом $\Delta x = 0,125$. Установлена концентрационная зависимость ширины запрещённой зоны. Определена динамика изменения основных оптических параметров (диэлектрической проницаемости, показателя преломления, коэффициента отражения) с содержанием серы. Приводятся результаты экспериментальных исследований наноразмерных тонких плёнок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0,30 \pm 1$). Тонкие плёнки были получены методом химического осаждения на кварцевые подложки. Анализ полученных плёнок и морфологии поверхности проводили с использованием рентгеновской флуоресценции и растровой электронной микроскопии. Установлена зависимость ширины запрещённой зоны от времени осаждения тонких плёнок. Рассчитан средний размер кристаллитов и плотность дислокаций тонкой плёнки CdSeS .

Ключові слова: тонкі плівки, електронний енергетичний спектр, густина станів електронів, оптичні параметри.

Key words: thin films, electronic band-energy structure, electron density of states, optical constants.

Ключевые слова: тонкие плёнки, электронный энергетический спектр, плотность состояний электронов, оптические параметры.

(Отримано 5 вересня 2019 р.; після доопрацювання — 21 грудня 2019 р.)

1. ВСТУП

Тверді розчини $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ (далі CdSeS) викликають значну зацікавленість як з експериментальної, так і з теоретичної точок зору [1, 2]. Останнім часом проводять інтенсивні дослідження, спрямовані на виготовлення високоефективних сонячних елементів CdS/CdTe , в яких тонкі плівки CdS виконують функцію «оптичного вікна» [3]. Формування потрійних плівок CdSeS уможливило контролювано змінювати та поєднувати основні фізичні характеристики бінарних сполук CdSe і CdS .

Одні з останніх досліджень електронного енергетичного спектра було проведено в роботі [4]. Відмінність наведених у даній роботі результатів полягає у виборі точок $\mathbf{k}$ -простору (R , G , X , M в [4]), методу розрахунку (LDA , $\text{LDA} + U$ в [4]) і поведінки концентраційної залежності ширини забороненої зони (див. нижче).

Метою даної роботи було теоретичне дослідження оптичних і концентраційних властивостей твердих розчинів CdSeS , зокрема встановлення динаміки зміни ширини забороненої зони й основних оптичних функцій від вмісту Сульфуру, дослідження електронного енергетичного спектра та встановлення генези енергетич-

них рівнів (вершини валентного комплексу та дна зони провідності), одержання тонких плівок твердих розчинів заміщення CdSeS і встановлення кореляції з теоретичними розрахунками.

Дослідження оптичних функцій дає можливість одержати не лише інформацію для розуміння фундаментальних властивостей твердих тіл і їхньої поверхні, а й передбачити особливості технології виготовлення сонячних елементів з прогнозованими властивостями.

2. МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ

Розрахунки енергетичних властивостей монокристалічних зразків CdSeS проводили в рамках теорії функціоналу густини (DFT). Структурні параметри компонентів брали з експериментально одержаних дифрактограм [5]. Для опису обмінно-кореляційного потенціалу було використано наближення узагальненої градієнтної апроксимації (за параметризацією Пердю–Бьорке–Ернцгергофа [6]). Електронні енергії та густини станів визначено за рівняннями Кона–Шема [7]. Для опису йонних потенціалів використано ультрам’які псевдопотенціали Вандербільта [8]. Для кореляційного потенціалу застосовано формулу Кепперлі–Алдера та вираз Гелль-Манна–Брукнера. Розподіл густини заряду обчислено методом спеціальних точок із залученням техніки демпфування заряду [9]. Для розрахунків використано енергію обрізання плоских хвиль $E_{\text{cut-off}} = 260$ еВ. Збіжність загальної енергії становить близько $5 \cdot 10^{-6}$ еВ/атом. Електронні конфігурації атомів наступні: $\text{Cd} - [\text{Kr}]4d^{10}5s^2$, $\text{Se} - [\text{Ar}]4s^24p^4$, $\text{S} - [\text{Ne}]3s^23p^4$, де стани $[\text{Kr}]$, $[\text{Ar}]$ і $[\text{Ne}]$ належать остову. Розрахунок проведено для надгратниці $2 \times 2 \times 1$, побудованої на основі елементарної комірки. Інтегрування по Бріллюєновій зоні виконано по сітці з $4 \times 2 \times 4$ k -точок, одержаних за допомогою схеми Монхорста–Пака [10].

Зонно-енергетичну діаграму побудовано по високосиметрійних точках Бріллюєнової зони оберненого простору: $G(0; 0; 0)$, $F(0; 0,5; 0)$, $Q(0; 0,5; 0,5)$, $Z(0; 0; 0,5)$.

Моделі твердого розчину CdSeS формували з об’ємного монокристалу CdS , де атоми S по черзі заміщали на атоми Se . Жодних дефектних утворень (вакансій або міжвузлових включень) не було враховано [11]. Вибір методики теоретичних розрахунків зумовлений достатньо високим збігом експериментальних даних з одержаними теоретично для інших монокристалічних зразків [12–14].

Зіставляючи одержані теоретичні результати з експериментальними даними [5, 15], необхідно пам’ятати про заниження величини ширини забороненої зони в разі розрахунків у межах теорії

функціоналу густини. Найпростішим способом одержати близькі до експерименту результати є застосування так званого «оператора ножиць» ('scissors operator'), який приводить до зміни ширини забороненої щілини E_g зміщенням зон провідності у зону вищих енергій [5, 21]. Успіхи, які досягаються з використанням оператора 'scissors', ґрунтуються на тісній близькості дисперсійної залежності $E(\mathbf{k})$ енергій зон провідності, яка визначається з розв'язку рівнянь Кона–Шема [7]. У даній роботі для узгодження абсолютних значень E_g проведено корекцію розрахункової величини на значення $\Delta E = 0,78$ еВ для всіх зразків.

3. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Плівки CdSeS було одержано методом хемічного осадження. В якості підкладинок для осадження плівок використовували кварцові пластинки (марки КВ) розміром $10 \times 5 \times 2$ мм³. На першому етапі одержували розчин з 40 мл цитрату натрію ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, концентрація 1 моль/л), 10 мл хлориду кадмію (CdCl_2 , 0,1 моль/л), 2,4 мл аміаку (NH_3 , 25% розчин). Пізніше одержували інший розчин з 16 мл тіокарбонату ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, концентрація 0,5 моль/л), 4 мл селеносульфату натрію (Na_2SeSO_3 , концентрація 0,75 моль/л), який пізніше змішували із попереднім розчином, додаючи дистильовану воду. Одержану суміш розчинів попередньо нагрівали до температури у 343 К. Знежирені кварцові пластинки, які використовували для осадження сполуки, розміщували вертикально в контейнері з розчином. Осадження проводили впродовж 1200 с, 1800 с і 2400 с. Температуру розчину підтримували рівною 343 ± 1 К із використанням водяної бані.

Після одержання блискучих жовтогарячих плівок на пластинках їх промивали дистильованою водою та просушували на повітрі. Одержані плівки є суцільними та повністю покривають поверхню підкладинок.

Морфологію поверхні й елементний склад плівок CdSeS досліджено з використанням растрового електронного мікроскопа РЕМ-106И («Селмі», м. Суми) з енергодисперсійним рентгенівським аналізатором (ЕДАР). Аналіза одержаної сполуки проводилася з використанням рентгенофлюоресцентного спектрометра ElvaX Light SDD (Elvatech). Було встановлено, що в одержаних тонких плівках ($\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$) вміст S становить $x = 0,30 \pm 1$.

Структурні дослідження проводили на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє. Параметри експерименту: $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання; зігнутий Ge-монохроматор (111) Йоганного типу; $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів 2θ — $15,000 \leq 2\theta \leq 100,905$ з кроком у 0,015; параметри роботи рентге-

нівської трубки — $U = 40$ кВ, $I = 37$ мА. Обробку масивів експериментальних даних інтенсивностей і кутів відбивання від досліджуваних зразків, розрахунків теоретичних дифрактограм відомих фаз, рентгенівську фазову аналізу й індексування параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW і PowderCell.

Спектральні залежності оптичного поглинання твердих розчинів CdSeS у діапазоні 350–1000 нм одержано з використанням спектрофотометра AvaSpec-2048. Для визначення ширини забороненої зони побудовано залежність коефіцієнта оптичного поглинання за класичною формулою для прямозонних напівпровідників:

$$\alpha = \alpha_0 (h\nu - E_g)^{1/2}. \quad (1)$$

Виконано лінійну апроксимацію одержаної кривої поглинання у координатах Тауца, — $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$, — до перетину з віссю енергій і визначено ширину забороненої зони.

4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На початковому етапі розрахунків було оптимізовано кристалічну ґратницю бінарного компонента CdS згідно з даними, наведеними в роботі [5] (процес оптимізації полягав у пошуку оптимальних параметрів кристалічної ґратниці, за яких повна енергія є мінімальною [16]). Параметри кристалічної ґратниці твердих розчинів CdSeS розраховано згідно з Веґардовим правилом [17]:

$$a_{\text{CdSeS}} = (1 - x)a_{\text{CdSe}} + xa_{\text{CdS}}.$$

Одержані в результаті розрахунків електронні зонні діаграми твердих розчинів CdSeS , представлені уздовж основних напрямків Бріллюєнової зони, наведено, на рис. 1. Енергію відраховано від рівня Фермі (його положення відповідає точці 0 еВ). Вершина валентної зони локалізована в точці G . Як показано на рис. 1, сполуки CdSeS характеризуються прямою забороненою щілиною.

Зазначимо, що при заміщенні в підґратниці атомів Se на атоми S відбувається збільшення величини E_g твердого розчину CdSeS . Крім того, для всіх досліджених кристалічних твердих розчинів спостерігається чітка дисперсія між зоною провідності та забороненою зоною $E(k)$, а енергетичний спектр є анізотропним.

Вершина валентної зони є більш похилою, ніж дно зони провідності, і вказує на менший внесок у провідність дірок у порівнянні з внеском електронів. Це викликано тим, що дірки мають дещо меншу рухливість щодо електронів. Заміна Se на атоми S приводить до збільшення обернених ефективних мас дірок і еле-

ктронів, що впливає з аналізу дисперсії $E(\mathbf{k})$ на рис. 1, і зростання провідності. Така поведінка зумовлена концентраційною залежністю $E(\mathbf{k})$ (відповідно, оберненої ефективної маси $d^2E(\mathbf{k})/dk^2$). Максимальна дисперсія $E(\mathbf{k})$ спостерігається для смуг у напрямках $G-F$ і $G-Z$ Бріллюєнової зони. Подібна поведінка електронного енергетичного спектра спостерігається для твердих розчинів CdMnTe [18].

На рисунку 2 представлено спектральні залежності повної та парціальної густин станів для твердого розчину CdSe_{0,5}S_{0,5}. Для іншого компонентного складу твердих розчинів значних відмінностей у поведінці густини станів не спостерігається. Найбільш глибокі зони в енергетичній структурі від -10 до -13 eV в основному формуються s -станами Сульфуру та Селену.

Формування наступних двох зон, в околі енергій від -5 до -10 eV, відбувається завдяки внеску d -станів Cd з незначним внеском s - і p -станів Se і S. Вершину валентної зони практично сформовано p -станами халькогенідів. Дно зони провідності пов'язують із s - і d -станами Cd і незначним внеском p -станів атомів Cd, Se і S. З огляду на правила відбору та результати розрахунків елект-

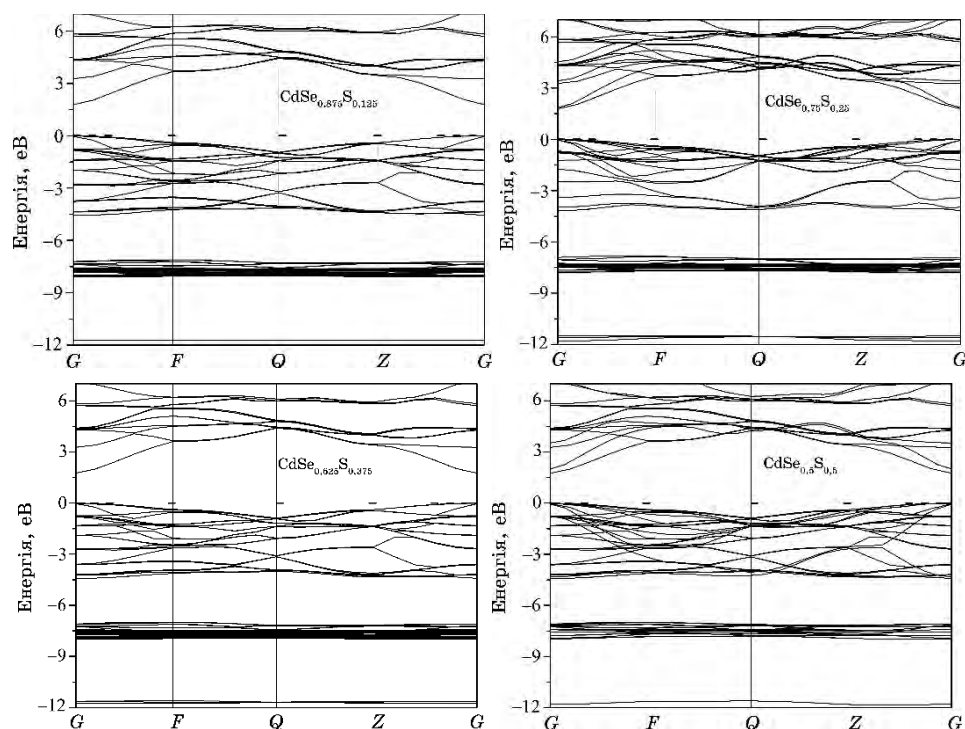
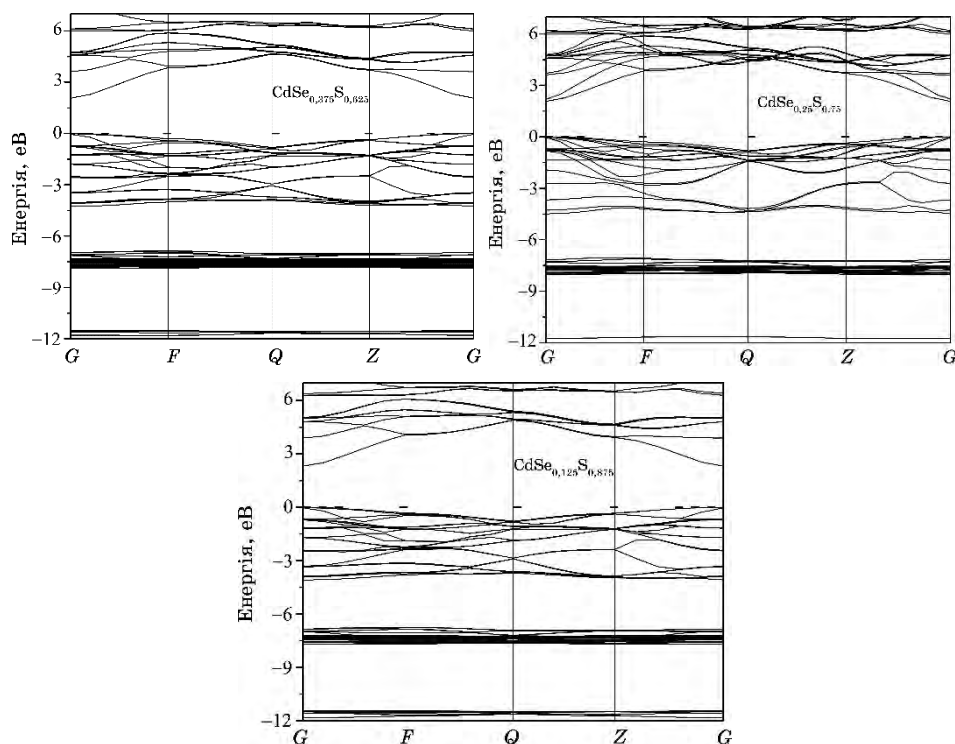


Рис. 1. Електронні енергетичні діаграми твердих розчинів CdSeS.¹



Продовження Рис. 1.

ронних енергетичних спектрів і густини станів можемо допустити, що найменшу заборонену щілину в твердому розчині формують прямі s - p -переходи.

З електронних енергетичних діаграм визначено концентраційну залежність ширини забороненої зони твердих розчинів CdSeS (рис. 3). Дану залежність визначено з урахуванням оператора 'scissors' (див. вище), а теоретичне значення ширини забороненої зони бінарних сполук CdSe і CdS було взято з [5, 19].

З рисунку 3 випливає, що зі збільшенням вмісту S у твердому розчині відбувається зростання ширини забороненої зони, а концентраційна залежність є нелінійною з прогином униз. Подібну ситуацію одержано для експериментальних даних, наведених у [20]. В [4] концентраційна крива має вигин угору, що можна пояснити вибором методики розрахунку. Адже в роботі [4] використано потенціал $\text{LDA} + U$.

Нелінійність зазначеної композиційної залежності для твердого розчину зустрічається достатньо часто, наприклад, для таких систем як GaAs-InAs [21], InI-TlI [13], CdSe-CdS [4]. Є вирази, які задовільно описують такі залежності для твердих розчинів

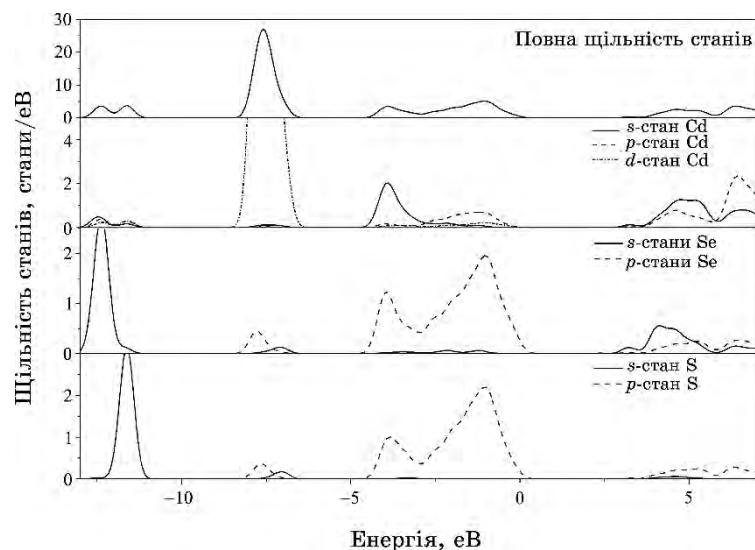


Рис. 2. Густина станів твердого розчину $\text{CdSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$.²

$AB_{1-x}C_x$. В даному випадку залежність ширини забороненої зони запишемо так:

$$E_g(x) = xE_{g,\text{CdS}} + (1-x)E_{g,\text{CdSe}} - \delta x(1-x),$$

де δ — стріла прогину кривої $E_g(x)$. Цю стрілу прогину можна розкласти на наступні компоненти [22]:

1. прогин в результаті ефекту об'ємної деформації, який відповідає за зміну ширини забороненої зони окремих компонентів CdSe і CdS в твердому розчині (δ_{VD});
2. прогин, пов'язаний із перерозподілом заряду між різними зв'язками в нерегулярному твердому розчині (δ_{CE});
3. коефіцієнт прогину, який описує зміну ширини забороненої зони при релаксації позицій йонів у ґратниці твердого розчину (δ_{SR});

$$\delta = \delta_{VD} + \delta_{CE} + \delta_{SR}.$$

Одержане значення стріли прогину в залежності від концентрації S у твердому розчині наведено в табл. Максимальний відхил спостерігається для вмісту Сульфуру $x = 0,875$ і $0,625$.

Відхил концентраційної залежності від лінійного закону можливо пояснити проявом ефекту Бурштейна–Мосса [23], який пов'язаний із надлишком носіїв (електронів і дірок) від легувальних атомів. Ці надлишкові носії приводять до збільшення ши-

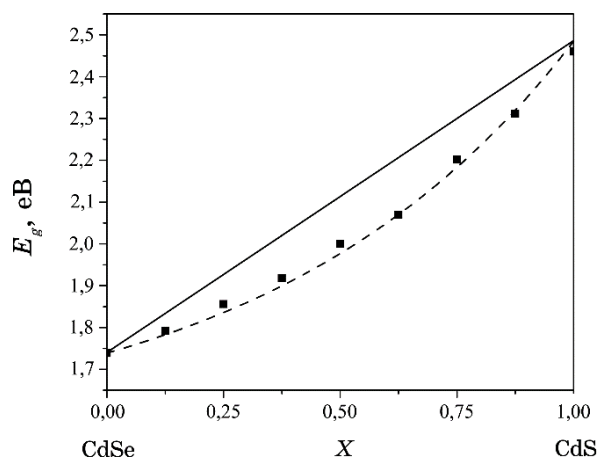


Рис. 3. Концентраційна залежність ширини забороненої зони твердих розчинів заміщення CdSeS .³

ТАБЛИЦЯ. Основні теоретичні й експериментальні параметри концентраційної залежності ширини забороненої зони твердих розчинів CdSeS .⁴

x	$E_{g,\text{теор}}$	$\delta_{\text{теор}}$	Тонкі плівки, одержані методом хемічного осадження		
0,175	1,792	0,339	$\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$		
0,25	1,856	0,337	$\text{CdSe}_{0,70(1)}\text{S}_{0,30(1)}$		
0,375	1,918	0,389	$t, \text{ s}$	$E_g, \text{ eV}$	$P\%, \%$
0,5	2,001	0,398	1200	1,89	83,92
0,625	2,07	0,510	1800	1,92	67,86
0,75	2,201	0,420	2400	1,97	66,19
0,875	2,311	0,538			

рини забороненої зони E_g .

У разі легування напівпровідника (внесення домішки, створення вакансії або заміщення атомів) стани поблизу краю зони провідності мають ненульову наповненість. В результаті енергія фотонів, яка необхідна для збудження через пряму щілину, стає вище на $(1 + m_c/m_v)\epsilon$ (див. рис. 4). Це приводить до збільшення оптичної ширини забороненої зони (зміщення Бурштейна–Мосса). Справжня ширина забороненої зони (E_g) залишається незмінною при внесенні домішки (якщо ми розглянемо жорстку групу наближення) і передбачає незалежність від можливого електронного заповнення ширини забороненої зони.

Цей ефект використовується в електронному моделюванні термоелектричних матеріалів у широкому діапазоні температур і рівнів легування. Щілина $E_{g,t}$ (теплова) має відношення до транспор-

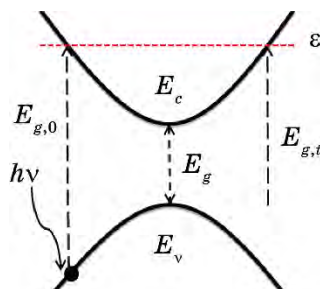


Рис. 4. Схематичне зображення зонної структури твердого розчину CdSeS.⁵

тних властивостей. Справжня ширина забороненої зони ($E_{g,0}$) збільшується в сильно легованих напівпровідниках (для порівняння це було показано експериментально за допомогою оптичних мірянй і теоретичних розрахунків [24–27]). Цей ефект пов'язують із Кулоновим відштовхуванням електронів і/або обмінною взаємодією.

Для дослідження оптичних властивостей кристалів зручно використовувати комплексну діелектричну функцію $\varepsilon(\omega)$. Її уявна частина $\varepsilon_2(\omega)$ може бути розрахована з елементів матриці імпульсів між зайнятими та незайнятими хвильовими функціями. Дійсній частині діелектричної функції $\varepsilon_1(\omega)$ можна одержати з уявної за допомогою відомого співвідношення Крамерса–Кроніга [5, 15].

З кривої уявної частини діелектричної функції (див. рис. 5) бачимо, що перша критична точка діелектричної функції, яка відповідає краю фундаментального поглинання, виникає за енергії у $\sim 1,8$ еВ ($x = 0,125$) та зміщується в сторону вищих енергій з ростом вмісту S. При збільшенні енергії спостерігається типове швидке зростання $\varepsilon_2(\omega)$.

На основі розрахованих спектрів дійсної й уявної частин діелектричної функції, використовуючи співвідношення

$$n = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \varepsilon_1}{2}}, \quad R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2,$$

одержано спектральні залежності показників заломлення та коефіцієнта відбивання (рис. 6).

Теоретично одержані значення показників заломлення є заниженими в порівнянні із експериментальними даними ($< 20\%$). Такий відхил може бути викликаний негативним внеском інфрачервоного поглинання в кристалі, що не враховано при розрахунках.

Для узгодження теоретичних результатів із експерименталь-

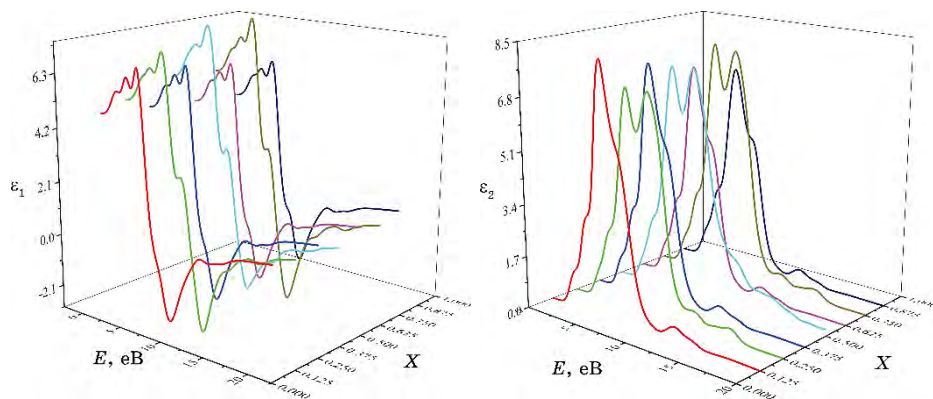


Рис. 5. Дійсна й уявна складові функції діелектричної проникності ε твердих розчинів заміщення CdSeS .⁶

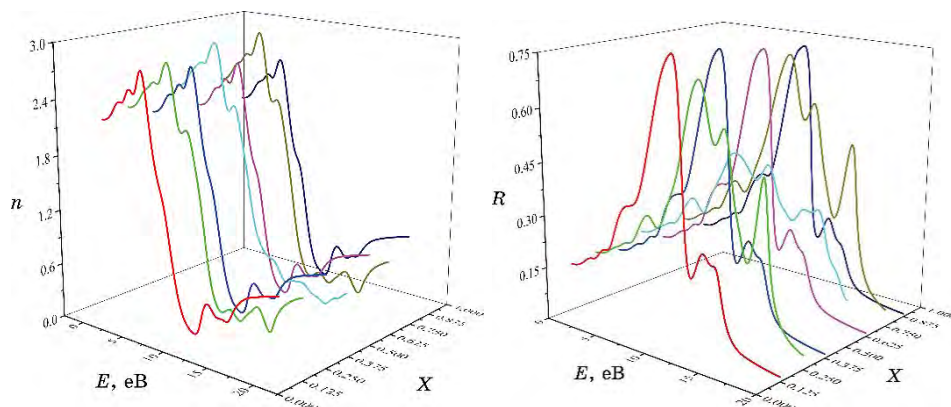


Рис. 6. Спектральна залежність показника заломлення та коефіцієнта відбивання твердих розчинів заміщення CdSeS .⁷

ними було поставлено задачу одержання твердого розчину заміщення CdSeS .

В якості методи одержання було обрано спосіб хемічного осадження. Дана метода має значну перевагу, тому що товщина плівок залежить від часу осадження лінійно (швидкість осадження ~ 12 нм/хв.) [28]. Знаючи швидкість осадження плівок було встановлено товщину плівок, яка становить 240 ($t = 1200$ с), 360 ($t = 1800$ с) і 480 нм ($t = 2400$ с). Експериментально визначено товщину плівки (440 нм) з часом осадження ($t = 2400$ с) за допомогою профілометра Veeco (модель Dektak 8). Встановлено, що одержана швидкість осадження плівок (11 нм/хв) добре узгоджується з літературними даними.

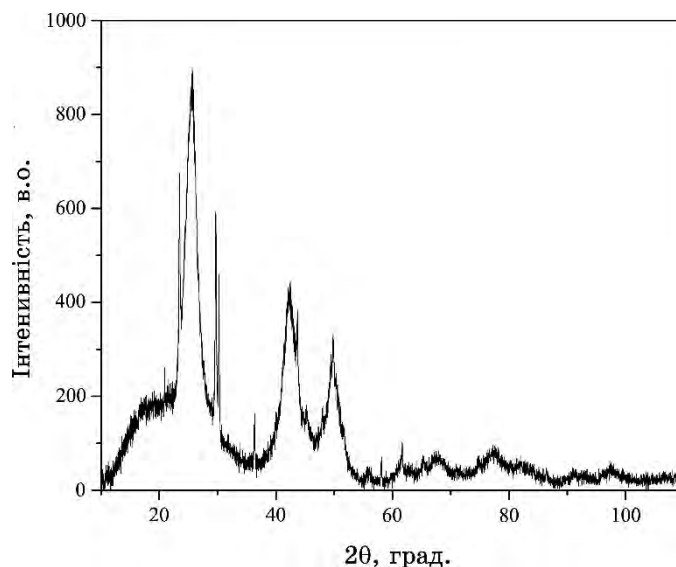


Рис. 7. Експериментальна дифрактограма плівки CdSeS (2400 с).⁸

З аналізу дифрактограм для CdSeS (рис. 7, 2400 с) встановлено, що плівка є однофазною й описується структурним типом ZnS.

Розраховано середній розмір кристалітів плівки CdSeS за допомогою формули Шеррера [29]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta},$$

де θ — кут Бреггової дифракції; B — ширина дифракційної лінії на половині її максимальної інтенсивності, λ — довжина хвилі Рентгенових променів ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Густину дислокацій δ та напруженість ε обчислювали за наступними співвідношеннями [30]:

$$\delta = \frac{1}{D^2}, \quad \varepsilon = \frac{\Delta(2\theta) \cos \theta}{4}.$$

В результаті аналізу дифрактограм було встановлено, що середній розмір кристалітів у тонкій плівці CdSeS (2400 с) становить $3,9 \pm 0,9 \text{ нм}$, а густина дислокацій і напруженість — $0,07 \text{ нм}^{-2}$ і $(9,7 \pm 2,4) \cdot 10^{-3}$ відповідно.

Мікрофотографії поверхні плівок CdSeS на кварцовій підкладці різного часу осадження зображено на рис. 8. Як бачимо, усі плівки CdSeS повністю покривають субстрат, а області є однорідними. Також спостерігаємо білі крапки, що вказують на при-

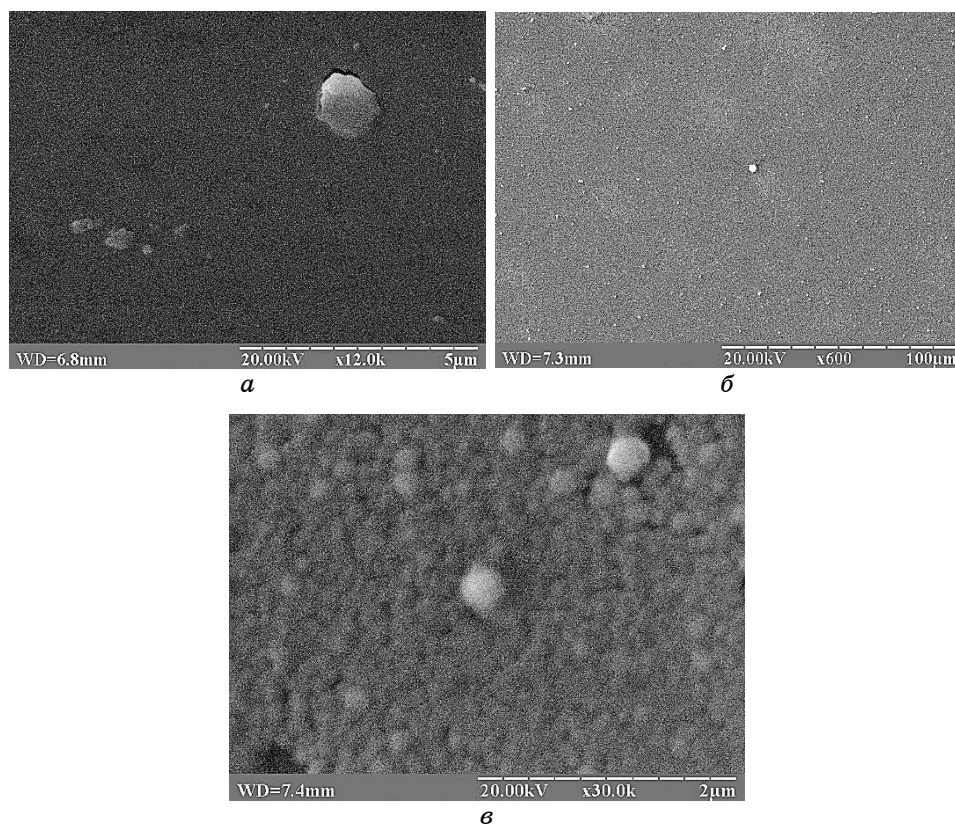
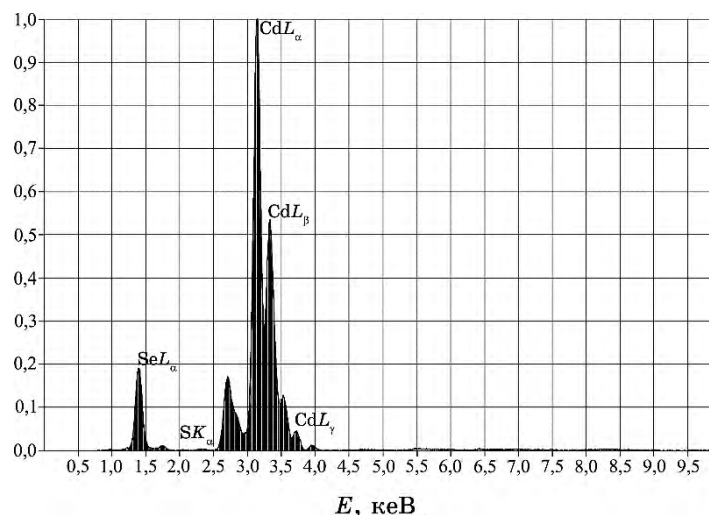


Рис. 8. Морфологія поверхні плівок CdSeS , одержаних методом хемічного осадження (час осадження 1200 (а), 1800 (б) та 2400 с (в)).⁹

сутність домішкових фаз на поверхні плівки. За допомогою рентгенофлуоресцентної аналізи проведено дослідження елементного складу, що представлено на рис. 9. З спектра бачимо, що в сполуці Cd-Se-S відсутні будь-які домішки.

Спектральні залежності оптичного пропускання у видимій і близькій інфрачервоній областях свідчать про наявність сполуки CdSeS (рис. 10). Є переважальне поглинання в околі 580 нм. Зростання часу осадження плівки CdSeS приводить до зменшення оптичного пропускання. Для кожного зразка було експериментально досліджено спектр пропускання, а його інтегральна величина для плівок CdSeS оцінювалася з використанням наступного співвідношення:

$$\tilde{T} = \frac{1}{b-a} \int_a^b T d\lambda,$$

Рис. 9. Рентгенофлуоресцентний спектр Cd-Se-S.¹⁰

де $\tilde{T}$ — інтегральна величина пропускання в діпазоні довжин хвиль $a-b$ (діпазон довжин хвиль, в яких проводилися мірювання оптичного пропускання плівок).

Спектральна залежність поглинання плівок CdSeS у координатах Тауца демонструє наявність краю фундаментального поглинання (рис. 10 (вставка)). Значення оптичної ширини забороненої зони наведено в табл. Лінійний характер залежностей $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ вказує на формування краю поглинання прямими міжзонними оптичними переходами. Порівняння теоретичних і експериментальних значень ширини забороненої зони (див. табл.) проявляє високий збіг.

5. ВИСНОВКИ

На основі теоретичних розрахунків виявлено, що тверді розчини заміщення CdSeS характеризуються прямою забороненою щільною, локалізованою у точці G (тобто Γ) Бріллюєнової зони. Значення величини E_g зростає з ростом вмісту Сульфуру.

Встановлена концентраційна залежність ширини забороненої зони характеризується нелінійною поведінкою з прогином униз. Припускається, що така поведінка $E_g(x)$ може бути зумовленою проявом ефекту Бурштейна–Мосса.

Встановлено генезу зони провідності та забороненої зони. Значних відмінностей у густині станів при заміщенні атомів Se на атоми S не виявлено (за винятком росту ширини забороненої зони). Розраховано основні оптичні функції (діелектричну проник-

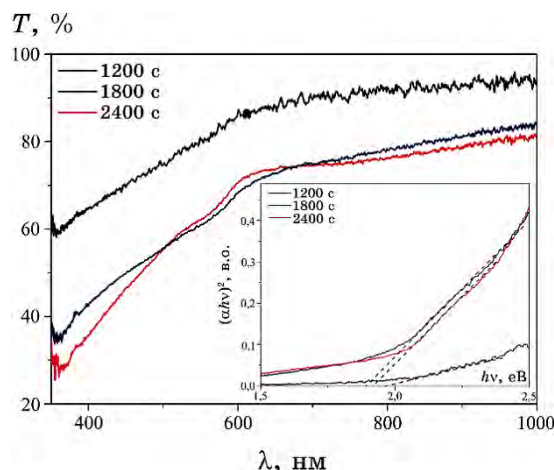


Рис. 10. Спектри оптичного пропускання плівок CdSeS з різними часами осадження за кімнатної температури. Вставка: залежності поглинання в координатах $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$.¹¹

ність, показник заломлення, коефіцієнт відбивання) та виявлено схожу з експериментальними результатами тенденцію в поведінці.

Проведено синтезу тонких плівок твердого розчину CdSeS методом хемічного осадження. Встановлено спектри оптичного пропускання в залежності від часу осадження плівки. Показано, що з ростом часу осадження відбувається зменшення оптичного пропускання. Встановлено значення ширини забороненої зони. Досліджено морфологію поверхні одержаних плівок.

Задовільне узгодження експериментальних даних з результатами розрахунків дає підстави вважати, що вибраний теоретичний модель коректно описує структуру електронних зон. Це може стати основою для подальшої аналізи та прогнозування оптичних властивостей цих сполук, а також для вибору правильного підходу до вирішення проблеми одержання матеріалу з наперед заданою шириною забороненої зони.

Роботу виконано з використанням програмного пакету QUANTUM ESPRESSO [31].

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. R. Banerjee, R. Jayakrishnan, R. Banerjee, and P. Ayyub, *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, No. 50: 10647 (2000); <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/50/325>.
2. W. Su-Huai, S.B. Zhang, and A. Zunger, *J. Appl. Phys.*, **87**, No. 3: 1 (2000); <https://doi.org/10.1063/1.372014>.

3. S. Chun, Y. Jung, J. Kim, and D. Kim, *Journal of Crystal Growth*, **326**, No. 1: 152 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.01.086>.
4. M. Zafar, M. Shakil, Sh. Ahmed, M. Raza-ur-rehman Hashmi, M. A. Choudhary, and Naeem-ur-Rehman, *Solar Energy*, **158**, 63 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.09.034>.
5. R. Yu. Petrus, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, and E. O. Zmiiovska, *Optics and Spectroscopy*, **126**, No. 3: 220 (2019); <https://doi.org/10.1134/S0030400X19030160>.
6. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, No. 18: 3865 (1996); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
7. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**: A1133 (1965); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
8. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41**, No. 11: 7892 (1990); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
9. A. V. Franiv, A. I. Kashuba, O. V. Bovgyra, and O. V. Futey, *Ukr. J. Phys.*, **62**, No. 8: 679 (2017); <https://doi.org/10.15407/ujpe62.08.0679>.
10. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**, No. 12: 5188 (1976); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
11. B. Andriyevsky, A. I. Kashuba, I. M. Kunyo, K. Dorywalski, I. V. Semkiv, I. V. Karpa, V. B. Stakhura, L. Andriyevska, J. Piekarski, and M. Piasecki, *Journal of Electronic Materials*, **48**, No. 9: 5586 (2019); <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07404-2>.
12. I. V. Semkiv, B. A. Lukyanets, H. A. Ilchuk, R. Yu. Petrus, A. I. Kashuba, and M. V. Chekaylo, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **8**, No. 1: 01011-1 (2016); [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(1\).01011](https://doi.org/10.21272/jnep.8(1).01011).
13. A. I. Kashuba, M. Piasecki, O. V. Bovgyra, V. Yo. Stadnyk, P. Demchenko, A. Fedorchuk, A. V. Franiv, and B. Andriyevsky, *Acta Phys. Pol. A*, **133**, No. 1: 68 (2018); <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.68>.
14. I. M. Kunyo, A. I. Kashuba, I. V. Karpa, V. B. Stakhura, S. A. Sveleba, I. M. Katerynychuk, I. S. Holyns'kyi, T. I. Vozniak, and M. V. Kovalenko, *Journal of Physical Studies*, **22**, No. 3: 3301-1 (2018); <https://doi.org/10.30970/jps.22.3301>.
15. H. A. Ilchuk, R. Yu. Petrus, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, and E. O. Zmiiovska, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **16**, No. 3: 519 (2018) (in Ukrainian); Г. А. Ільчук, Р. Ю. Петрусь, А. І. Кашуба, І. В. Семків, Е. О. Зміївська *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **16**, вип. 3: 519 (2018).
16. I. V. Semkiv, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, R. Yu. Petrus, and V. V. Kusnez, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **8**, No. 3: 03005-1 (2016); [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(3\).03005](https://doi.org/10.21272/jnep.8(3).03005).
17. L. Vegard, *Zeitschrift für Physik*, **5**, No. 1: 17 (1921); <https://doi.org/10.1007/BF01349680>.
18. R. Yu. Petrus, H. A. Ilchuk, V. M. Sklyarchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, and E. O. Zmiiovska, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **10**, No. 6: 06042-1 (2018); [https://doi.org/10.21272/jnep.10\(6\).06042](https://doi.org/10.21272/jnep.10(6).06042).
19. R. R. Guminilovych, P. I. Shapoval, I. I. Yatchyshyn, G. A. Il'chuk, and V. V. Kusnez, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **86**, No. 5: 696 (2013); <https://doi.org/10.1134/S1070427213050157>.
20. J. Gutowski, K. Sebal, and T. Voss, *CdS_xSe_{1-x}: Band Structure, Bowing*

- Parameter* (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 2008).
21. J. C. Woolley, A. G. Thompson, and M. Rubinstein, *Phys. Rev. Lett.*, **15**, No. 19: 670 (1965); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.15.768>.
 22. J. E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **36**, No. 6: 3199 (1987); <https://doi.org/10.1103/physrevb.36.3199>.
 23. M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors* (Berlin–Heidelberg: Springer: 2006).
 24. P. E. Schmid, *Phys. Rev. B*, **23**, No. 10: 5531 (1981); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5531>.
 25. M. Bugajski and W. Lewandowski, *J. Appl. Phys.*, **57**, No. 2: 521 (1985); <https://doi.org/10.1063/1.334786>.
 26. R. J. Van Overstraeten and R. P. Mertens, *Solid-State Electronics*, **30**, No. 11: 1077 (1987); [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(87\)90070-0](https://doi.org/10.1016/0038-1101(87)90070-0).
 27. Z. M. Gibbs, A. LaLonde, and G. J. Snyder, *New Journal of Physics*, **15**: 75020.35 (2013); <https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/7/075020>.
 28. G. Il'chuk, V. Kusnezh, P. Shapowal, V. Ukrainets', S. Lukashuk, A. Kostruba, and R. Serkiz, *Journal of Physical Studies*, **13**, No. 2: 2702-1 (2009).
 29. P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Math. Phys.*, **2**: 98 (1918).
 30. S. Prabakar and M. Dhanam, *Journal of Crystal Growth*, **285**: 41 (2005).
 31. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**: 395502 (2009). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.

*Lviv Polytechnic National University,
12, S. Bandera Str.,
UA-79013 Lviv, Ukraine*

¹ Fig. 1. Electronic energy diagrams of solid CdSeS solutions.

² Fig. 2. Electron density of states of solid $\text{CdSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ solutions.

³ Fig. 3. The concentration dependence of the band gap of solid CdSeS solutions (values of $x = 0$ and 1 are taken from [18, 26]).

⁴ TABLE. Basic theoretical and experimental parameters of the concentration dependence of band gap of solid CdSeS solution.

⁵ Fig. 4. Schematic representation of the band structure of solid CdSeS solution.

⁶ Fig. 5. The real and imaginary components of dielectric permittivity ϵ of solid CdSeS solution.

⁷ Fig. 6. Calculated spectra of refractive index and optical reflection of solid CdSeS solution.

⁸ Fig. 7. The experimental XRD patterns for thin CdSeS film (2400 s).

⁹ Fig. 8. Surface morphology of CdSeS films obtained by chemical deposition (time of deposition: 1200 (a), 1800 (b), and 2400 s (c)).

¹⁰ Fig. 9. X-ray fluorescence spectrum of Cd–Se–S.

¹¹ Fig. 10. Optical transmission spectra of thin CdSeS films with different deposition times at room temperature. Insert: dependences $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$.

PACS numbers: 61.05.cp, 61.05.Qr, 61.05.js, 64.60.My, 78.30.Ly, 81.20.Ev, 82.80.Pv

Спектроскопічні дослідження зміни структурно-фазового стану елементарних порошків системи Al–Cu/C в процесі механоактиваційного оброблення

Я. І. Матвієнко¹, О. Д. Рудь¹, С. С. Поліщук¹, В. В. Трачевський²,
О. М. Фесенко³, А. Д. Яремкевич³, О. Ю. Хижун⁴

¹Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна

²Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна

³Інститут фізики НАН України,
просп. Науки, 46,
03028 Київ Україна

⁴Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3,
03142 Київ, Україна

Досліджено еволюцію структурно-фазового стану в процесі механоактиваційного оброблення та відпалу порошкових сумішей Al–33% ваг. Cu і Al–80% ваг. Cu із добавками 5% ваг. графіту. Порошки Al–Cu/C після відповідних оброблень досліджували за допомогою рентгеноструктурної аналізи, ядерного магнетного резонансу (ЯМР), Раманової спектроскопії та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС). Помел порошків від 1 до 8 годин приводить до зміни кристалічної структури графітових добавок на аморфну. Показано, що в результаті механоактиваційного оброблення впродовж 8 годин порошків обох композицій формується неупорядкована Al_4Cu_9 -фаза (структурний тип A2) із об'ємноцентрованою кубічною (ОЦК) ґратницею. Після помелу порошків евтектичного складу Al–33% ваг. Cu/5% ваг. C від 2 до 8 годин разом із неупорядкованою ОЦК- Al_4Cu_9 -фазою спостерігається формування нестехіометричної Al_2Cu_{1-x} -фази ($0,012 < x < 0,059$). Відпал порошків за температури у 500°C впродовж 2 годин приводить до формування фазового складу, близького до рівноважного (для порошків Al–33% ваг. Cu/5% ваг. C — Al + Al_2Cu , для порошків Al–80% ваг. Cu/5% ваг. C — впорядкованої γ_2 - Al_4Cu_9 -фази), а також перебігу реакції між Алюмінієм і Карбоном із утворенням карбиду Al_4C_3 .

The evolution of both structure and phase composition of the Al–33 wt.% Cu and Al–80 wt.% Cu powders with additives of 5 wt.% of graphite during their mechanical alloying and annealing are examined. The Al–Cu/C powders after corresponding treatments are studied by x-ray diffraction analysis, nuclear magnetic resonance (NMR), Raman spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The milling of the powder for 1 to 8 hours leads to the change of the graphite-additives' crystalline structure into amorphous one. As shown, the mechanical alloying of the powders results in the formation of disordered Al_4Cu_9 -phase (structural type A2) based on b.c.c. lattice. Moreover, milling of the powder with eutectic Al–33 wt.% Cu/5 wt.% C composition for 2 to 8 hours leads to the formation a non-stoichiometric $\text{Al}_2\text{Cu}_{1-x}$ phase ($0.012 < x < 0.059$) besides b.c.c.-lattice-based Al_4Cu_9 -phase. Annealing of the Al–33 wt.% Cu/5 wt.% C and Al–80 wt.% Cu/5 wt.% C powders at 500°C for 2 hours results in the formation of phase compositions close to equilibrium (Al + Al_2Cu phase and ordered γ_2 - Al_4Cu_9 phase, respectively) as well as in the reaction between aluminium and carbon with the formation of carbide Al_4C_3 .

Исследована еволюція структурно-фазового стану в процесі механоактиваційної обробки та відпалу порошкових сумішей Al–33% вес. Cu і Al–80% вес. Cu з добавками 5% вес. графіта. Порошки Al–Cu/C після відповідних обробок вивчалися методами рентгеноструктурного аналізу, ядерного магнітного резонансу (ЯМР), рамановської спектроскопії та рентгеновської фотоелектронної спектроскопії (РФС). Помол порошків від 1 до 8 годин призводить до перетворення кристалічної структури графітових добавок в аморфну. Показано, що в результаті механоактиваційної обробки в течение 8 годин порошків обох складів формується неупорядкована Al_4Cu_9 -фаза (структурний тип A2) з об'ємноцентрованою кубічною (ОЦК) решіткою. Після помолу порошків евтектичного складу Al–33% вес. Cu/5% вес. C від 2 до 8 годин разом з неупорядкованою ОЦК- Al_4Cu_9 -фазою спостерігається формування нестехіометричної $\text{Al}_2\text{Cu}_{1-x}$ -фази ($0,012 < x < 0,059$). Відпал порошків при температурі 500°C в течение 2 годин призводить до формуванню фазового складу, близького до рівноважного (для порошків Al–33% вес. Cu/5% вес. C — Al + Al_2Cu , для порошків Al–80% вес. Cu/5% вес. C — упорядкованої γ_2 - Al_4Cu_9 -фази), а також протіканню реакції між алюмінієм і вуглеродом з утворенням карбіда Al_4C_3 .

Ключові слова: Al–Cu/C-порошки, механоактиваційне оброблення, аморфний графіт, Al_4Cu_9 -фаза, Al_2Cu -фаза, карбід Al_4C_3 .

Ключевые слова: Al–Cu/C-порошки, механоактивационная обработка, аморфный графит, Al_4Cu_9 -фаза, Al_2Cu -фаза, карбид Al_4C_3 .

Key words: Al–Cu/C powders, mechanical alloying, amorphous graphite, Al_4Cu_9 phase, Al_2Cu phase, carbide Al_4C_3 .

(Отримано 20 грудня 2019 р.; після доопрацювання — 3 березня 2020 р.)

1. ВСТУП

Алюмінійові матричні композити (АМК), армовані частинками вуглецевих матеріалів, нітридів, боридів, оксидів та інтерметалідів [1], вважаються перспективними для заміни звичайних алюмінієвих сплавів у багатьох галузях застосування завдяки поліпшеному співвідношенню міцності та ваги [2]. Зокрема, виготовлення композитів системи Al–Cu із добавками графіту до 5% ваг. методами порошкової металургії є перспективним через малу вагу, високу міцність і низьку вартість графіту [3, 4]. Так, було встановлено, що зміцнення АМК за рахунок введення графітових частинок уможлиблює підвищити їхню твердість на 40% [5].

Зміцнення Al–Cu/C композитів, одержаних механоактиваційним обробленням і спіканням, пов'язане із кращим диспергуванням частинок у процесі помелу порівняно із Al–Cu-композитами [6–8]. Окрім того, тривале високоенергетичне механоактиваційне оброблення або відпал механоактивованих Al–Cu/C-порошків при температурах від 400°C до 600°C може сприяти проходженню реакції із формуванням карбіду: $4\text{Al} + 3\text{C} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3$ [9]. Зокрема, в роботах [6–8] було показано, що введений у матрицю Al–Cu в результаті помелу графіт вступає в реакцію із утворенням до 3–5% карбіду Al_4C_3 в процесі спікання, що також приводить до збільшення міцності композитів. Однак невисвітленим залишилося питання впливу режимів механоактиваційного оброблення та відпалу на зміну структури графітових добавок.

Однією із характерних особливостей механоактиваційного оброблення елементарних порошків є утворення метастабільних і стабільних інтерметалідів, пересичених твердих розчинів, які в свою чергу можуть істотно впливати на механічні властивості композитів [10, 11]. В роботах [6–8, 12–14] було встановлено можливість формування впорядкованої або неупорядкованої ОЦК-фази Al_4Cu_9 у евтектичному складі 33% ваг. (19% ат.) Cu, що є далеким від її рівноважної області існування — 80% ваг. (67% ат.) Cu. В той же час є суперечливі дані стосовно її структури, а також послідовності фазових перетворень після термічних оброблянь механоактивованих порошків обох композицій [15, 16], що може бути пов'язано із впливом дефектної структури (високою концентрацією дислокацій) на можливість стабілізації ОЦК-фази Al_4Cu_9 у широкому концентраційному діапазоні [17]. Зважаючи на це, важливо встановити закономірності перебігу та зіставити фазові перетворення в порошках системи Al–Cu складу, близького до евтектичного, а також рівноважної області існування Al_4Cu_9 -фази в процесі механоактиваційного оброблення та відпалів при температурах до 500°C.

В даній роботі за допомогою спектральних метод досліджено

вплив вмісту Cu та 5% ваг. графітової добавки на зміну структурно-фазового стану порошків в процесі механоактиваційного оброблення та відпалу елементарних порошків Al-33% ваг. Cu/5 ваг.% C та Al-80% ваг. Cu/5 ваг.% C.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Для одержання порошкових сумішей складів Al-33% ваг. Cu і Al-80% ваг. Cu із добавкою 5% ваг. графіту (надалі — зразки Al-33Cu/5C і Al-80Cu/5C) використовувались елементарні порошки Al (чистота 99,5%) із середнім розміром частинок < 150 мкм, Cu (чистота 99,95%) із середнім розміром частинок < 90 мкм і порошок графіту із середнім розміром частинок < 50 мкм. Механоактиваційне оброблення порошків здійснювали в атмосфері аргону у планетарному млині Fritsch 'Pulverisette-6' за режимів: 400 обертів/хв., 10 хв.-помел/5 хв.-пауза із співвідношенням маси розмелювальних тіл до порошкової суміші 8:1, тривалістю у 1, 2, 6 та 8 годин, що відповідає введеній енергії у 4, 8, 24 та 32 кДж/г, оцінених відповідно до методики Бутягіна та Стрелецького [18]. Після помелу порошки відпалювались у вакуумі в 10^{-3} Па за температури у 500°C впродовж 2 годин.

Фазовий склад порошків до та після відповідних оброблень досліджувався методом рентгеноструктурної аналізи за допомогою дифрактометра ДРОН-4 у випромінненні CoK_α . Спектри комбінаційного (Раманового) розсіяння реєструвались за кімнатної температури в діапазоні 100–3000 cm^{-1} за допомогою мікро-Раман-спектрометра (модель *inVia* (Renishaw)) за допомогою лазера із довжиною хвилі у 633 нм [19].

Статичні спектри ЯМР ^{27}Al вимірювали за кімнатної температури за допомогою спектрометра Bruker Avance 400. Використана робоча частота імпульсів складала 104,26 МГц, а тривалість — 1 мкс. В якості зовнішнього стандарту був використаний розчин нітрату алюмінію $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Ширина частотної полоси складала 1 МГц. Оскільки зразки містили інтерметалеві парамагнетні сполуки, що зменшують час спін-ґратничевої релаксації, то час затримки між імпульсними послідовностями складав 0,3 с.

Наявність хемічних елементів та особливості хемічного зв'язку у досліджуваних зразках вивчали з використанням методи рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС), яку було реалізовано на базі приладу UHV-Analysis-System виробництва SPECS Surface Nano Analysis Company. Прилад був обладнаний напівсферичним аналізатором PHOIBOS 150. РФС-спектри досліджували в аналітичній камері UHV-Analysis-System за залишкового тиску, що не перевищував $9 \cdot 10^{-8}$ Па; збуджували з використанням джерела Рентгенового MgK_α -випроміннення ($E = 1253,6$ eV) і ре-

єстрували при постійному затримувальному потенціалі у 35 еВ. Енергетичну шкалу приладу було проградувано з використанням еталонних металів золота та міді за методикою [20]. Поверхневу зарядку зразків враховували за енергією $C1s$ -лінії від вуглеводневих адсорбатів, значення енергії зв'язку якої покладали рівною 285,0 еВ, як рекомендовано для цього типу матеріалів [21].

3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Статичні спектри ЯМР на ядрах ^{27}Al порошків Al-33Cu/5C до та після механоактиваційних оброблень наведено на рис. 1. Сигнал в околі 0 мільйонних часток (м.ч.) на всіх спектрах був пов'язаний із наявністю оксидних плівок у порошках (AlO_4 на 55 м.ч. і AlO_6 на 0 м.ч.) [22]. Але із врахуванням скін-ефекту його відносна інтенсивність може не відповідати реальній кількості оксидів у досліджуваних зразках. Сигнал із δ в околі 1600 м.ч. (рис. 1, а) відповідає металевому алюмінію [23, 24]. Його розширення після помелу порошків впродовж 1 години (рис. 1, б) зумовлене диспергуванням порошків у процесі механоактиваційного оброблення та початком реакційних процесів. Із збільшенням тривалості помелу порошків Al-33Cu/5C від 6 до 8 годин на спектрі з'являються до-

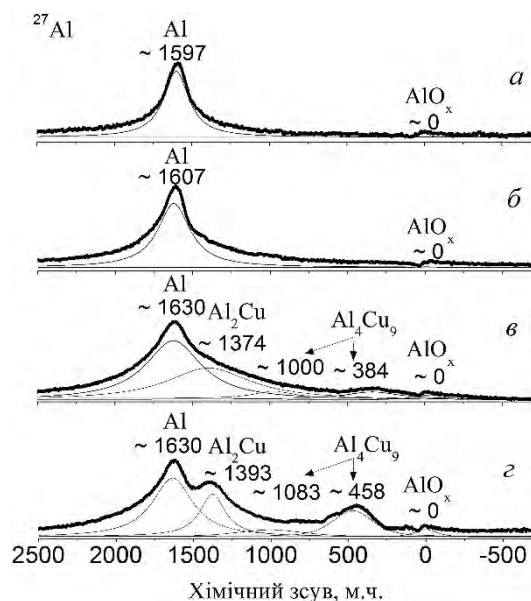


Рис. 1. Статичні спектри ЯМР ^{27}Al порошків Al-33Cu/5C у вихідному стані (а), після механоактиваційного оброблення впродовж 1 (б), 6 (в) та 8 годин (г).¹

даткові лінії із $\delta = 1400, 1000\text{--}1083$ та $384\text{--}458$ м.ч.

Відомо, що Al у кристалічній ґратниці ОЦК- Al_4Cu_9 -фази може займати тетраедричні й октаедричні положення [25]; тому в подібних системах сигнали на $\cong 900\text{--}1000$ та $\cong 400\text{--}600$ м.ч. приписують Алюмінію, що знаходиться в тетраедричному (Al_T) й октаедричному (Al_O) оточеннях у ґратниці ОЦК- Al_4Cu_9 -фази [24, 25]. Присутність широкого малоінтенсивного сигналу із хемічним зсувом на 1000 м.ч. може бути пояснено тим, що ОЦК- Al_4Cu_9 -фаза є неупорядкованою [6]. У попередніх роботах було показано [6–8], що тривале механоактиваційне оброблення порошків Al–33 Cu/5C впродовж 8 годин приводить до подрібнення їх таким чином, що стає присутньою високодисперсна фракція $\sim 1\text{--}10$ мкм поряд із крупнішими частинками розміром у 25 мкм, а середній розмір кристалітів зменшується від 56 до 17 нм; тому розширення сигналів на спектрах може бути пов'язано з розмірним ефектом. Зміщення сигналу, відповідного ОЦК- Al_4Cu_9 -фазі, з 384 на 458 м.ч. може бути пов'язано із формуванням оточення із більшим числом атомів Купруму, але, враховуючи наявність дефектної структури, повного насичу в координаційній сфері не відбувається. Відповідно до результатів, наведених у роботах [26, 27], виявлено, що сигнал із хемічним зсувом в околі 1400 м.ч. відповідає нестехіометричній $\text{Al}_2\text{Cu}_{1-x}$ -фазі ($0,012 < x < 0,059$). Сигнал від карбіду алюмінію Al_4C_3 [28] із відповідним хемічним зсувом 100–120 м.ч. не спостерігався.

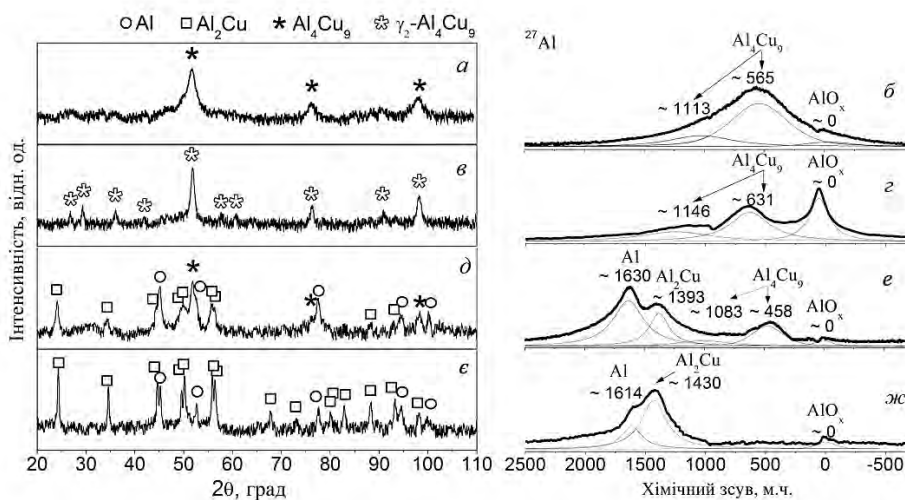


Рис. 2. Дифрактограми та статичні спектри ЯМР ^{27}Al порошків: Al–80Cu/5 C після механоактиваційного оброблення впродовж 8 годин (а, б) та відпалу при 500°C (в, г); Al–33Cu/5C після механоактиваційного оброблення впродовж 8 годин (д, е) та відпалу при 500°C (є, ж).²

На порівняльних дифрактограмах від порошків Al-33Cu/5C і Al-80Cu/5C після механоактиваційного оброблення впродовж 8 годин (рис. 2, а, д) спостерігаються піки при 51,67, 76,19 та 98,01°, що відповідають ОЦК-фазі із параметром ґратниці $a = 0,29504$ нм, яку у літературі пов'язують із неупорядкованою Al_4Cu_9 -фазою (структурного типу A2) [12–17]. Зважаючи на форму сигналів в околі 458–631 та 1083–1146 м.ч. на спектрах ЯМР ^{27}Al від порошків обох композицій після помелу впродовж 8 годин (рис. 2, б, е), їх можна також приписати Al_4Cu_9 -фазі, причому зміна співвідношення їхніх інтенсивностей ($I_{\text{AlO}}/I_{\text{AlT}}$) може свідчити про різний ступінь її впорядкування [14, 15]. Відпал порошків за температури у 500°C впродовж 2 годин приводить до утворення близького до рівноважного фазового складу: для порошків Al-33Cu/5C — через розпад ОЦК- Al_4Cu_9 і формування $\text{Al} + \text{ОЦТ-}\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$, а Al-80Cu/5C — через впорядкування у γ_2 - Al_4Cu_9 -фазу (рис. 2, в, з, є, ж). До того ж розширення та збільшення інтенсивності сигналу в околі 0 м.ч. після відпалу може свідчити як про присутність карбіду, так і про збільшення частки оксиду і потребує уточнення іншими методами.

Структуру порошків Al-33Cu/5C після відповідних оброблень також було досліджено методом Раманової спектроскопії (рис. 3). У вихідному стані спектр графіту (рис. 3, а) характеризується наявністю G-смуги на 1578 см^{-1} , а також D-, D'- та 2D-смуг на 1333 , 1612 , $2660\text{--}2676\text{ см}^{-1}$ відповідно. Зіставляючи цей результат із даними, наведеними в роботі [29], можна припустити, що у вихідному стані порошок графіту мав наночастинчасту структуру. Після помелу впродовж 8 годин (рис. 3, б) спостерігається розширення D- та G-смуг (1327 та 1598 см^{-1}), перерозподіл їхніх інтенсивностей, зростання співвідношення $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ до 1,5, що разом із відсутністю 2D-смуги свідчить про збільшення кількості дефектів, ступеня розупорядкування та перетворення кристалічної структури графіту на аморфну [30–31]. Поява додаткових смуг на 485 і 850 см^{-1} у Рамановому спектрі від порошків Al-33Cu/5C після помелу впродовж 8 годин і відпалу за температури у 500°C впродовж 2 годин (рис. 3, в) свідчить про утворення карбіду Al_4C_3 [32]. В той же час присутність широких D- (1320 см^{-1}) і G- (1594 см^{-1}) смуг із співвідношенням $I_{\text{D}}/I_{\text{G}} = 1,25$ після відпалу дає підстави припустити, що певна частина графіту прореагувала, й утворився карбід, а певна частина все ж залишилась у вигляді аморфної складової.

Окрім того, після помелу впродовж 8 годин і відпалу порошків Al-33Cu/5C спостерігаються додаткові смуги на 103 , 220 і 260 см^{-1} , які є характерними для ОЦТ- Al_2Cu -фази; також смугу в околі 220 см^{-1} можна віднести до молекулярних груп оксиду міді на поверхні [33].

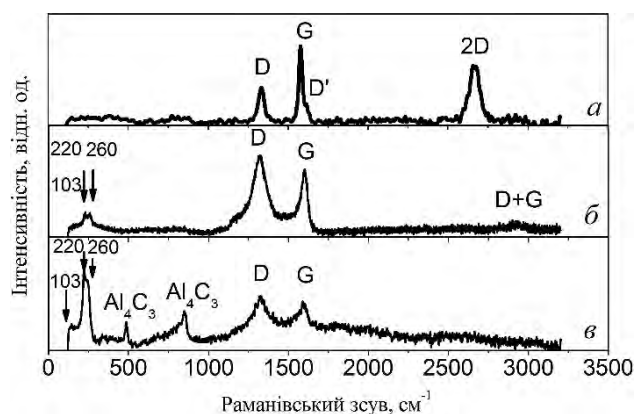


Рис. 3. Раманів спектр порошків Al-33Cu/5C у вихідному стані (а), після механоактиваційного оброблення впродовж 8 годин (б) та відпалу при 500°C впродовж 2 годин (в).³

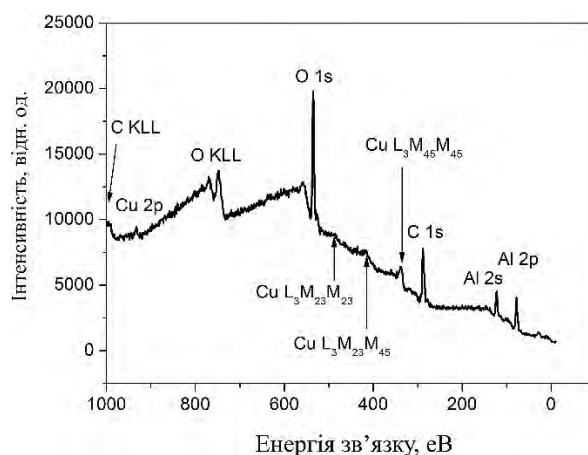


Рис. 4. Оглядовий РФС-спектр Al-33Cu/5C-порошку після механоактиваційного оброблення впродовж 8 годин.⁴

Електронна структура порошків досліджувалася методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Як видно з рис. 4, на оглядовому РФС-спектрі порошку Al-33Cu/5C після механоактиваційного оброблення впродовж 8 годин добре фіксуються внутрішні лінії Купруму, Алюмінію та Карбону, а також Оксигену. Остання переважно відповідає такому, що адсорбований на поверхні досліджуваного порошку.

РФС-спектр внутрішніх C1s-електронів вказаного порошку, окрім основного максимуму А з енергією зв'язку у $\sim 285,0$ еВ,

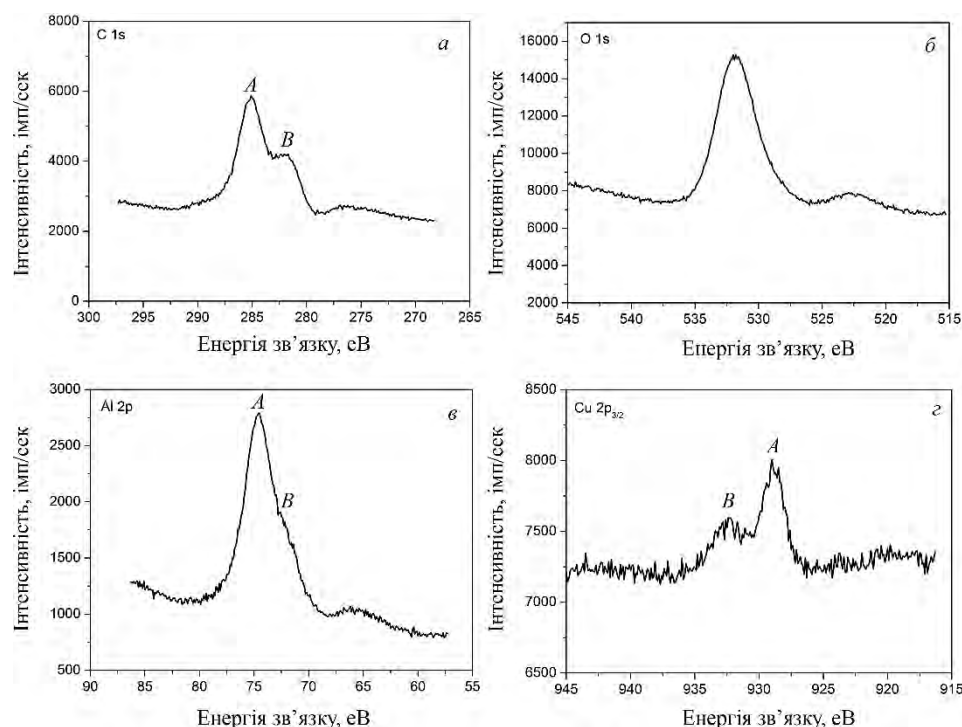


Рис. 5. РФС-спектри внутрішніх $C1s$ - (а), $O1s$ - (б), $Al2p$ - (в) і $Cu2p_{3/2}$ - (г) електронів $Al-33Cu/5C$ -порошків після механоактиваційного оброблення впродовж 8 годин.⁵

демонструє наявність особливості B в околі $\sim 281,6$ eV (рис. 5, а). Це значення енергії зв'язку близьке до такого, що відповідає Карбону у хемічному зв'язку з атомами металу [34]; у нашому випадку — з Алюмінієм. Для РФС-спектру внутрішніх $Cu2p_{3/2}$ -електронів порошку $Al-33Cu/5C$ після механоактиваційного оброблення впродовж 8 годин (рис. 5, г) характерною є наявність двох особливостей — підсмуга A відповідає Купруму, що формує хемічний зв'язок із атомами Алюмінію, а підсмуга B з енергією зв'язку у 932,3 eV відповідає атомам Купруму в оксиді CuO [35]. Це ж є характерним для РФС-спектру внутрішніх $Al2p$ -електронів (рис. 5, в), для якого характерною є наявність двох особливостей — A (відповідає Al_2O_3) та B (відповідає Алюмінію, що формує зв'язки із атомами Купруму). Крім того, РФС-спектри внутрішніх $C1s$ -електронів у досліджуваних порошках є комплексними й, окрім вищевказаних особливостей A і B , демонструють також наявність Карбону з енергією зв'язку $\approx 286,3$ і $287,3$ eV, що відповідає атомам C у групах $C-OH$ та $C=O$ відповідно [36].

4. ВИСНОВКИ

Механоактиваційне оброблення порошків Al–33% ваг. Cu/5% ваг. C і Al–80% ваг. Cu/5% ваг. C впродовж 8 годин приводить до формування Al_4Cu_9 -фази, яка є неупорядкованою ОЦК-фазою ($a = 0,29504$ нм, структурний тип A2). Після механоактиваційного оброблення порошку евтектичного складу Al–33% ваг. Cu/5% ваг. C також формується нестехіометрична ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}_{1-x}$ -фаза ($0,012 < x < 0,059$). Методом РФС на спектрах внутрішніх $\text{C}1s$ -, $\text{Cu}2p_{3/2}$ - та $\text{Al}2p$ -електронів від евтектичних порошків після помелу впродовж 8 годин виявлено наявність хемічного зв'язку Al–C, а також підсмуг, що відповідають утворенню зв'язків Al–Cu та оксидів CuO і Al_2O_3 . Окрім цього, аналіза РФС-спектрів свідчить про наявність Карбону з енергією зв'язку, що відповідає атомам Карбону у групах C–OH та C=O. За допомогою методи Раманової спектроскопії для порошків евтектичного складу Al–33% ваг. Cu/5% ваг. C показано, що помел впродовж 8 годин приводить до аморфізації графіту, а відпал за температури у 500°C впродовж 2 годин — до утворення карбиду Al_4C_3 . Методами ЯМР та рентгеноструктурної аналізи виявлено, що фазовий склад порошків після відпалу при 500°C є близьким до рівноважного: для порошків Al–33% ваг. Cu/5% ваг. C — Al + Al_2Cu , для Al–80% ваг. Cu/5% ваг. C — впорядкованої γ_2 - Al_4Cu_9 -фази.

Роботу було виконано при частковій фінансовій підтримці бюджетної теми ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України «Мікро- та нанокристалічні стани в новітніх прецизійних сплавах евтектичного типу» (КПКВК 6541230).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. R. Casati and M. Vedani, *Metals*, **4**: 65 (2014); <https://doi.org/10.3390/met4010065>.
2. H. Faleh, M. Noori, and Ş. Florin, *Advanced Materials Research*, **1128**: 134 (2015); <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1128.134>.
3. F. H. Latief and E. M. Sherif, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **18**: 2129 (2012); <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.06.007>.
4. J. L. Hernandez, J. J. Cruz, C. Gomez, O. Coreno, and R. Martínez-Sánchez, *Materials Transactions*, **5**: 1120 (2010); <http://doi.org/10.2320/matertrans.M2009398>.
5. J. Mendoza-Duarte, I. Estrada-Guel, F. Robles-Hernandez, C. Carreco-Gallardo, C. López-Meléndez, and R. Martínez-Sánchez, *Materials Research*, **19**, Suppl. 1: 13 (2016); <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0625>.
6. Ya. Matvienko, A. Rud, S. Polishchuk, Yu. Zagorodniy, N. Rud, and V. Trachevski, *Applied Nanoscience* (2019); <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01086-2>.

7. Ya. I. Matvienko, A. D. Rud, S. S. Polishchuk, N. D. Rud, S. O. Demchenkov, and A. Yu. Klepko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 11: 1519 (2019); <https://doi.org/10.15407/mfint.41.11.1519>.
8. Ya. I. Matvienko, S. S. Polishchuk, A. D. Rud, T. M. Mika, V. I. Bondarchuk, and S. O. Demchenkov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 8: 981 (2019); <https://doi.org/10.15407/mfint.41.08.0981>.
9. A. N. Streletskii, I. V. Kolbanev, A. B. Borunova, A. V. Leonov, and P. Yu. Butyagin, *Colloid Journal*, **66**: 729 (2004); <http://doi.org/10.6193X/04/6606-0709>.
10. K. Kim, D. Kim, K. Park, M. Cho, S. Cho, and H. Kwon, *Materials*, **12**: 1546 (2019); <https://doi.org/10.3390/ma12091546>.
11. M. A. Shaik and B. R. Golla, *J. Mater. Sci. Metals*. (2018); <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2638-0>.
12. F. Li, K. N. Ishihara, and P. H. Singu, *Metall. Trans. A*, **22**: 2849 (1991); <https://doi.org/10.1007/BF02650245>.
13. R. Besson, J. Kwon, L. Thuinet, M.-N. Avettand-Fènoël, and A. Legris, *Phys. Rev. B*, **90**: 214104 (2014); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.214104>.
14. J. C. de Lima, D. M. Triches, V. H. F. dos Santos, and T. A. Grandi, *J. Alloy. Compd.*, **282**: 258 (1999); [http://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00830-5](http://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00830-5).
15. I. Manna, P. P. Chattopadhyay, B. Chatterjee, and S. K. Pabi, *J. Mater. Sci.*, **36**: 1419 (2001); <https://doi.org/10.1023/A:1017580226001>.
16. D. Y. Ying and D. L. Zhang, *J. Alloy. Compd.*, **311**: 275 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01094-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01094-X).
17. J. Kwon, L. Thuinet, M.-N. Avettand-Fènoël, A. Legris, and R. Besson, *Intermetallics*, **46**: 250 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.11.023>.
18. P. Butyagin and A. Streletskii, *Phys. Solid State*, **47**: 856 (2005); <https://doi.org/10.1134/1.1924845>.
19. G. Dovbeshko, O. Fesenko, A. Dementjev, R. Karpicz, V. Fedorov, and O. Posudievsky, *Nanoscale Research Letters*, **9**: 263 (2014); <http://www.nanoscalereslett.com/content/9/1/263>.
20. S. Rajagopal, D. Nataraj, O. Y. Khyzhun, Y. Djaoued, J. Robichaud, K. Senthil, and D. Mangalaraj, *Cryst. Eng. Comm.*, **13**: 2358 (2011); <https://doi.org/10.1039/C0CE00303D>.
21. O. Y. Khyzhun, E. A. Zhurakovsky, A. K. Sinelnichenko, and V. A. Kolyagin, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **82**: 179 (1996); [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(96\)03057-5](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(96)03057-5).
22. K. J. D. MacKenzie and M. E. Smith, *Multinuclear Solid State NMR of Inorganic Materials* (Oxford: Pergamon/Elsevier: 2002), vol. 6.
23. D. Dudina, O. Lomovsky, K. Valeev, S. Tikhov, N. Boldyrev et al., *J. Alloy. Compd.*, **629**: 343 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.120>.
24. S. Tikhov, T. Minyukova, K. Valeev, S. Cherepanova, A. Salanov, V. Kaichev et al., *RSC Advances*, **67**: 42443 (2017); <https://doi.org/10.1039/C7RA06672D>.
25. E. H. Kisi and J. D. Browne, *Acta Crystallographica. Sec. B*, **47**, Iss. 6: 835-843 (1991); <https://doi.org/10.1107/S0108768191005694>.
26. F. Haarmann, M. Armbrüster, and Y. Grin, *Chem. Mater.*, **19**: 1147 (2007); <https://doi.org/10.1021/cm062313k>(2007).

27. T. Bastow and S. Celotto, *Acta Materialia*, **51**: 4621 (2003); [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00299-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00299-4).
28. C. Moran, R. Marti, S. Hayes, and K. Walton, *Carbon*, **114**: 482 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.11.083>.
29. O. Fesenko, G. Dovbeshko, A. Dementjev, R. Karpicz, T. Kaplas, and Yu. Svirko, *Nanoscale Research Letters*, **10**: 163 (2015); <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0869-4>.
30. N. Larionova, R. Nikonova, and V. Ladianov, *Advanced Powder Technology*, **29**, No. 2: 399 (2018); <http://doi.org/10.1016/j.appt.2017.11.027>.
31. A. Rud and A. Lakhnik, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**: 4179 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.123>.
32. J. L. Kennedy, T. D. Drysdale, and D. H. Gregory, *Green Chemistry*, **17**, No. 1: 285 (2015) <http://doi.org/10.1039/C4GC01277A>.
33. M. Bahrami, G. Taton, V. Condra, L. Salvagnac, C. Tenaillon, P. Alphonse, and C. Rossi, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **39**: 365 (2014); <http://doi.org/10.1002/prep.201300080>.
34. *Practical Surface Analysis: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (2nd Ed.) (Eds. D. Briggs and P. M. Seach) (Chichester: John Wiley & Sons Ltd.: 1990), vol. 1.
35. T. Czeppe, E. Korznikova, P. Ozga, M. Wrobel, L. Litynska-Dobrzynska, G. F. Korznikova et al., *Acta Physica Polonica A*, **126**, No. 4: 921 (2014); <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.126.921>.
36. A. Zameshin, M. Popov, V. Medvedev, S. Perfilov, R. Lomakin, S. Buga, V. Denisov, A. Kirichenko et al., *Appl. Phys. A*, **107**: 863 (2012); <https://doi.org/10.1007/s00339-012-6805-x>.

¹G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36, Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine

²Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13, Pokrovska Str.,
UA-04070 Kyiv, Ukraine

³Institute of Physics, N.A.S. of Ukraine,
46, Nauky Ave.,
UA-03028 Kyiv, Ukraine

⁴Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3, Krzhizhanovs'kyi Str.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Static NMR spectra of ²⁷Al: of Al-33Cu/5C powders in the initial state (a), after 1 (б), 6 (в) and 8 (г) hours of mechanical alloying.

² Fig. 2. XRD patterns and static NMR spectra of ²⁷Al: of Al-80Cu/5C after 8 hours of mechanical alloying (a, б) and annealing at 500°C (в, г); Al-33Cu/5C after 8 hours of mechanical alloying (д, е) and annealing at 500°C (ж, з).

³ Fig. 3. Raman spectra of Al-33Cu/5C powders before (a), after mechanical alloying for 8 hours (б) and after annealing at 500°C for 2 hours (в).

⁴ Fig. 4. Survey XPS spectra of Al-33Cu/5C powders after mechanical alloying for 8 hours.

⁵ Fig. 5. XPS core-level C1s (a), O1s (б), Al2p (в) and Cu2p_{3/2} (г) spectra of Al-33Cu/5C powders after mechanical alloying for 8 hours.

PACSnumbers: 07.05.Pj, 61.43.Hv, 61.72.Mm, 62.23.Pq, 62.25.Mn, 81.07.Wx, 81.20.Ev

Мультифрактальные характеристики горячепрессованных композитов из нанопорошков AlB_{12} – AlN

И. Е. Красикова, И. В. Красиков, В. В. Картузов, В. Б. Муратов,
А. А. Васильев

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Акад. Кржижановского, 3,
03142 Киев, Украина*

Разработанное авторами программное обеспечение для вычисления мультифрактальных характеристик изображений структур, полученных при помощи электронной микроскопии, применено к анализу серии снимков горячепрессованных нанокompозитов AlB_{12} – AlN . Показана корреляция механических свойств этих композитов с мультифрактальными характеристиками как структуры фаз, так и структуры границ фаз.

Розроблене авторами програмне забезпечення для обчислення мультифрактальних характеристик зображень структур, одержуваних за допомогою електронної мікроскопії, застосовано до аналізу серії знімків горячепресованих нанокompозитів AlB_{12} – AlN . Показано кореляцію механічних властивостей цих композитів з мультифрактальними характеристиками як структури фаз, так і структури меж фаз.

Software developed by the authors for calculating the multifractal characteristics of the electron-microscopy images of structures is applied to the analysis of a series of images of hot-pressed AlB_{12} – AlN nanocomposites. The correlation of the mechanical properties of these composites with the multifractal characteristics of both the phases' structure and the phase-boundaries' structure is revealed.

Ключевые слова: мультифрактальность, электронная микроскопия, обработка изображений, горячее прессование, нанокompозит.

Ключові слова: мультифрактальність, електронна мікроскопія, оброблення зображень, гаряче пресування, нанокompозит.

Key words: multifractality, electron microscopy, image processing, hot pressing, nanocomposite.

(Получено 11 августа 2019 г.; окончательная версия — 2 сентября 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в современном материаловедении при описании структурных свойств наноматериалов все более широко используются их фрактальные характеристики. Области практического применения наночастиц только формируются, что связано в числе прочих причин и с тем, что надёжное определение строения и свойств как самих наночастиц, так и получаемых из них материалов представляет значительную проблему. Для создания технологий производства материалов на основе нанопорошков необходима возможность получения достоверных сведений об их морфологических, размерных и структурных характеристиках.

Использование таких методов исследования, как электронная микроскопия (просвечивающая, сканирующая, туннельная и т.д.) позволяет визуально оценить размер, форму, степень агломерирования наночастиц, а в ряде случаев и строение нанокристаллов. Однако изображения структур и характерных поверхностей наноматериалов, получаемые при помощи электронной и оптической микроскопии, могут обеспечивать не только качественные характеристики, но и количественную информацию. Для решения таких задач требуется программное обеспечение для анализа изображений, реализующее алгоритмы, основанные на максимально адекватных математических моделях, одним из источников которых является мультифрактальный анализ.

По сути мультифрактальный анализ в этом случае даёт математический алгоритм определения численных параметров, пригодных для описания характеристик таких структур, как поверхности изломов, пористые структуры покрытий, зоны разрушения, структурные границы вязко-хрупкого перехода и т.д.

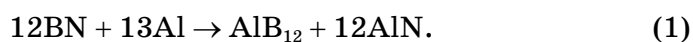
В работах [1–5] достаточно подробно изложен математический аппарат, на основе которого авторами было разработано программное обеспечение для вычисления мультифрактальных характеристик [6, 7]. В данной работе это программное обеспечение применено к изучению мультифрактальных характеристик горячепрессованных композитов нанопорошков AlB_{12} – AlN .

2. ИССЛЕДОВАНИЕ МУЛЬТИФРАКТАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГОРЯЧЕПРЕССОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ AlB_{12} – AlN

Предметом настоящего исследования являются композиты системы AlB_{12} – AlN с различным содержанием компонентов, методика получения и некоторые механические свойства которых описаны в [8].

Компоненты рассматриваемой системы между собой не взаимодействуют, а потому можно ожидать, что механические свойства исследуемых композитных материалов будут подчиняться законам аддитивности. Из тех же соображений можно надеяться на то, что мультифрактальные характеристики данного материала будут демонстрировать монотонное изменение с монотонным изменением количества AlN в составе композитов.

Изучение мультифрактальных характеристик указанных композитов было проведено как составная часть работы, состоявшей в систематическом исследовании условий компактирования и влияния состава на механические свойства композитов системы AlB_{12} - AlN при содержании AlN 75, 50, 25, 10 и 5% (массовых процентов). Додекаборид и нитрид алюминия были получены из одной партии синтезированных продуктов по реакции:



При получении шихты для горячего прессования заданного состава в синтезированный продукт, состоящий из 25% AlB_{12} и 75% AlN , добавляли необходимое количество додекаборида алюминия, выделенного из продуктов синтеза химической обработкой.

Горячее прессование проводили в графитовых пресс-формах с обмазкой нитридом бора при давлении 30 МПа. Установлено, что оптимальная температура прессования изменяется от 1850°C до 1930°C, повышаясь с количеством AlB_{12} в композите.

Подготовка образцов для микроструктурного анализа, измерения твердости и механических свойств (полировка) было выполнено на полировальной машине FORCIMATE фирмы Metkon. На рисунке 1 приведены микрофотографии структур горячепрессованных образцов. На них можно видеть изменение фазового состава в исследованных пределах концентраций AlB_{12} и AlN и оценить наличие пористости в образцах в зависимости от температуры прессования.

Изучение мультифрактальных характеристик данных изображений, полученных на электронном микроскопе, выполнялось с помощью разработанного программного обеспечения Fraculator.

Оказалось, что ожидания монотонного изменения фрактальной размерности двумерного изображения поверхности нанокompозита при монотонном изменении процентного содержания фазы AlN были оправданы (рис. 2).

Разработанная программа позволяет, кроме получения обычных мультифрактальных характеристик изображений структуры фаз, выделять на них границы и определять мультифрактальные характеристики структуры сформированной системы границ фаз [6].

Общеизвестно, что физико-химические свойства границ разде-

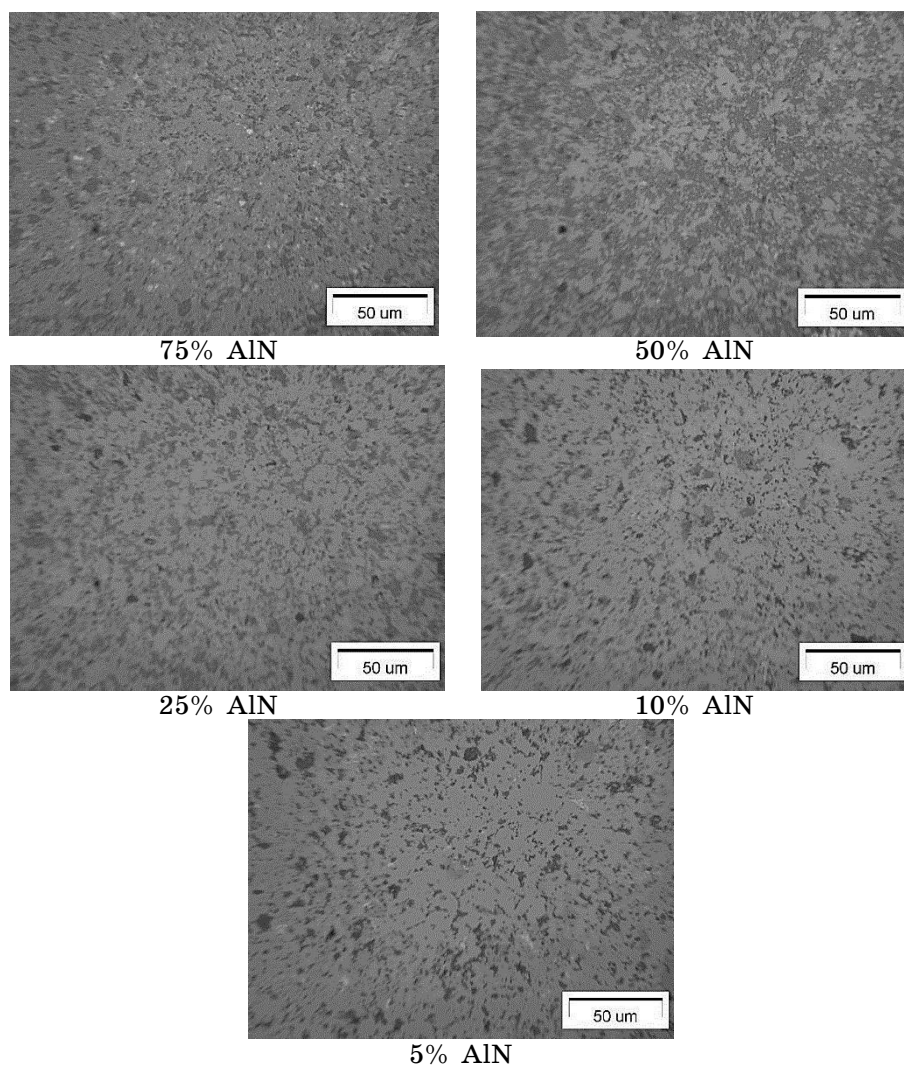


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образцов нанокompозита AlB_{12} – AlN с разным соотношением фаз.¹

ла фаз (компонентов) часто играют определяющую роль в формировании эксплуатационных характеристик композитов, что особенно справедливо в отношении наноматериалов с развитыми границами. Следует ожидать, что структура (геометрия) границ, характеризующая фрактальной размерностью, также немаловажна при оптимизации эксплуатационных свойств материалов.

Примеры обработанных программой и подготовленных для вычисления мультифрактальных характеристик изображений с вы-

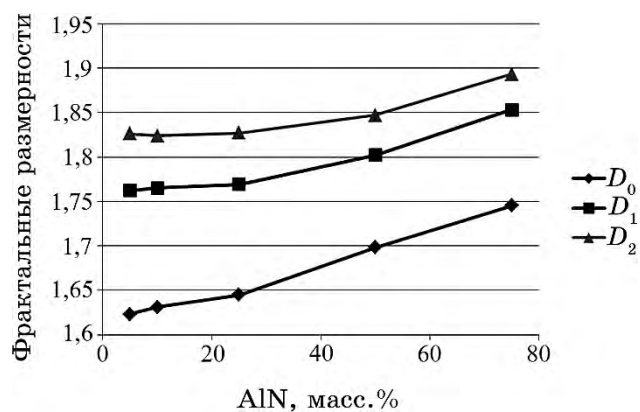


Рис. 2. Зависимости фрактальных размерностей D_0 , D_1 и D_2 от массовой доли AlN в составе нанокompозита.²

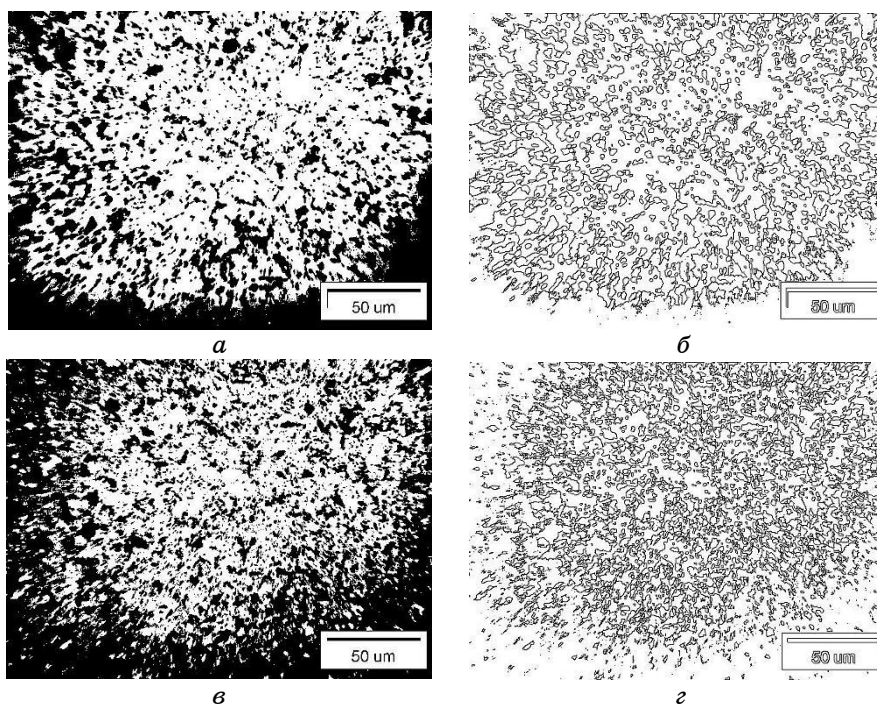


Рис. 3. Примеры обработанных программой и подготовленных для вычисления мультифрактальных характеристик исходных изображений и системы выделенных границ (а, б — 5% AlN , в, г — 75% AlN).³

деленными на них границами приведены на рис. 3.

Результаты исследования мультифрактальных характеристик

системы выделенных границ показаны на рис. 4.

Данные мультифрактальные характеристики носят неаддитивный характер, который, однако, неплохо коррелирует с характером зависимости микротвёрдости шлифов рассматриваемого нанокompозита от массовой доли AlN в его составе. Результаты исследования микротвёрдости шлифов, выполненного на микротвердометре ПМТ-3 под нагрузкой 2 Н, показаны на рис. 5.

Композит AlB_{12} (90%) + AlN (10%) обладает локально минимальной микротвёрдостью, которая совпадает с локальным экстремумом (максимумом) всех трёх фрактальных характеристик

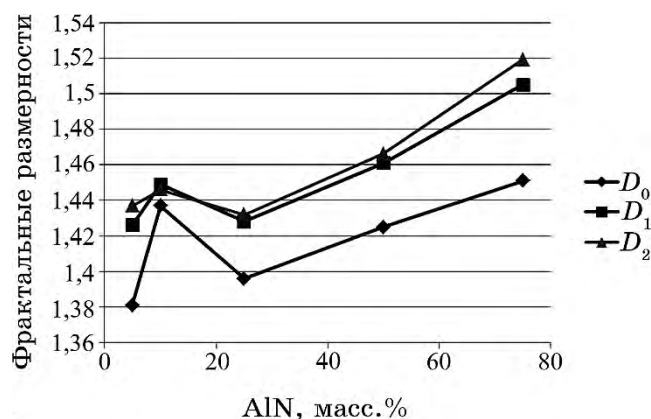


Рис. 4. Зависимости фрактальных размерностей D_0 , D_1 и D_2 изображений границ от массовой доли AlN в составе композита.⁴

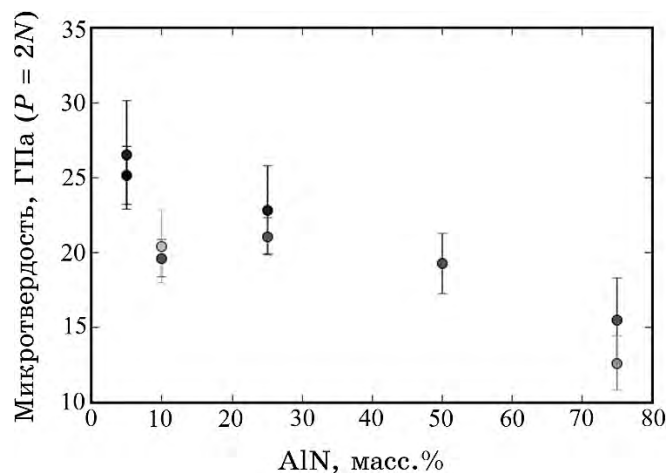


Рис. 5. Микротвёрдость композита AlB_{12} –AlN в зависимости от содержания нитрида алюминия.⁵

изображений границ.

Таким образом, сопоставление полученных мультифрактальных и физических характеристик горячепрессованного композита AlB_{12} - AlN позволяет сделать важный вывод о том, что с физическими характеристиками могут быть связаны не только мультифрактальные характеристики изображений структуры фаз, но и мультифрактальные характеристики выделенных на них границ (границ зёрен, границ фаз — в зависимости от исследуемого материала). Кроме того, эти характеристики границ могут даже иметь большую информативную ценность, чем характеристики необработанных изображений, в первую очередь для наноматериалов, обладающих развитыми границами.

3. ВЫВОДЫ

В работе показана корреляция получаемых мультифрактальных характеристик структуры горячепрессованного нанокompозита AlB_{12} - AlN со значениями их физических характеристик, причём различные физические характеристики могут коррелировать как с мультифрактальными характеристиками фаз, так и с мультифрактальными характеристиками границ фаз, что играет особенно важную роль при изучении наноматериалов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. И. Е. Красикова, И. В. Красиков, В. В. Картузов, *Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении*, **9**: 79 (2007).
2. И. Е. Красикова, И. В. Красиков, В. В. Картузов, *Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении*, **13**: 82 (2011).
3. И. Е. Красикова, И. В. Красиков, В. В. Картузов, *Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении*, **15**: 69 (2013).
4. И. Е. Красикова, И. В. Красиков, В. В. Картузов, *Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении*, **16**: 74 (2014).
5. И. Е. Красикова, И. В. Красиков, В. В. Картузов, *Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении*, **18**: 30 (2016).
6. И. Е. Красикова, И. В. Красиков, В. В. Картузов, *Электронная микроскопия и прочность материалов*, **22**: 3 (2016).
7. И. Е. Красикова, И. В. Красиков, В. В. Картузов, *Наукові нотатки*, **57**: 102 (2017).
8. П. В. Мазур, О. О. Васильев, В. Б. Муратов, Т. О. Прихна, П. П. Барвіцький, В. В. Гарбуз, В. В. Картузов, *Наукові нотатки*, **58**: 232 (2017).

REFERENCES

1. I. E. Krasikova, I. V. Krasikov, and V. V. Kartuzov, *Matematicheskie*

- Modeli i Vychislitel'nyy Ehksperiment v Materialovedenii*, **9**: 79 (2007) (in Russian).
2. I. E. Krasikova, I. V. Krasikov, and V. V. Kartuzov, *Matematicheskie Modeli i Vychislitel'nyy Ehksperiment v Materialovedenii*, **13**: 82 (2011) (in Russian).
 3. I. E. Krasikova, I. V. Krasikov, and V. V. Kartuzov, *Matematicheskie Modeli i Vychislitel'nyy Ehksperiment v Materialovedenii*, **15**: 69 (2013) (in Russian).
 4. I. E. Krasikova, I. V. Krasikov, and V. V. Kartuzov, *Matematicheskie Modeli i Vychislitel'nyy Ehksperiment v Materialovedenii*, **16**: 74 (2014) (in Russian).
 5. I. E. Krasikova, I. V. Krasikov, and V. V. Kartuzov, *Matematicheskie Modeli i Vychislitel'nyy Ehksperiment v Materialovedenii*, **18**: 30 (2016) (in Russian).
 6. I. E. Krasikova, I. V. Krasikov, and V. V. Kartuzov, *Elektronnaya Mikroskopiya i Prochnost' Materialov*, **22**: 3 (2016) (in Russian).
 7. I. E. Krasikova, I. V. Krasikov, and V. V. Kartuzov, *Naukovi Notatki*, **57**: 102 (2017) (in Russian).
 8. P. V. Mazur, O. O. Vasiliev, V. B. Muratov, T. O. Prikhna, P. P. Barvits'kyi, V. V. Garbuz, and V. V. Kartuzov, *Naukovi Notatki*, **58**: 232 (2017) (in Ukrainian).

*I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3, Krzhizhanovsky Str.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** Micrographs of the surface of AlB₁₂-AlN nanocomposite samples with various phase ratios.

² **Fig. 2.** Dependence of fractal dimensions, D_0 , D_1 and D_2 , on the mass fraction of AlN in the nanocomposite content.

³ **Fig. 3.** Examples of original images processed by the program and prepared for calculating the multifractal characteristics (a , σ —5% AlN, σ , z —75% AlN).

⁴ **Fig. 4.** Dependence of fractal dimensions, D_0 , D_1 and D_2 , of boundary images on the mass fraction of AlN in the composite content.

⁵ **Fig. 5.** Microhardness of the AlB₁₂-AlN composite depending on the aluminium nitride content.

PACS numbers: 61.46.-w, 62.23.-c, 81.05.Zx, 81.07.-b, 81.16.-c, 82.33.Pt, 83.60.Pq

Modelling the Mechanism of Mineral-Binders' Hydration Processes in a Macro–Micro–Nanosystem

V. N. Derevianko¹, N. V. Kondratieva², H. M. Hryshko³,
and M. A. Sanytsky⁴

¹*Prydniprov's'ka State Academy of Civil Engineering and Architecture,
24-a, Chernyshevsky Str.,
UA-49600 Dnipro, Ukraine,*

²*Ukrainian State University of Chemistry and Chemical Technology,
8 Gagarin Ave.,
UA-49005 Dnipro, Ukraine*

³*Dnipro State Agrarian–Economic University,
25, Serhii Efremov Str.,
UA-49600 Dnipro, Ukraine*

⁴*Lviv Polytechnic National University,
6, Karpynskoho Str.,
UA-79013 Lviv, Ukraine*

Today, the topical issue is the development of a model of mineral binders' hydration processes that would allow taking into account the most initial parameters and characteristics, conditions, and the mechanism of the hydration process. Developing this model requires a large amount of information. Most models only allow for the effect of original components. Besides, with the acquired properties, the optimization process becomes complicated due to the increase in a number of models in connection with the application of optimality criteria for the relative properties. Moreover, due to the fact that there is no specified ratio of components topochemically hydrated in the gypsum system under a solution-based scheme, the hydration process becomes more complicated. Thus, to develop the model, we should justify a large number of assumptions. Besides, selecting the optimality criteria by indirect indicators does not give a clear picture of the intended end use of the model. We should also take into account a scaling level and a relationship between the macro-, micro-, and nanoscales. Modelling of mineral binders' hydration processes is presented in the form of a system that changes over time and undergoes macro- to microscale, micro- to nanoscale, nano- to microscale, and micro- to macroscale stages, using a direct model as an example. The transition from a macrosystem and a microsystem to a nanosystem with the formation of a dispersion medium is presented in the form of a surface consisting of nanoparticles in the multidimensional phase space. The surface is the interface between the structural elements and the dis-

persion medium. The second surface is the interface between the dispersion medium and the hardened structure. At the interface, a partial transition from macro- and microsystems to a nanosystem occurs as well as a topochemical reaction of calcium-sulphate transition from hemihydrate to dihydrate. The most high-strength skeleton frame can be developed by adjusting the values of solid surface and crystallization nuclei, which affect the initial three-dimensional structure and the formation of a durable framework. The internal stresses leading to softening of a structure that has not been yet formed do not arise because the blocks' splicing occurs in a free space. Chemical potential is a unit to measure a change in a characteristic function at constant parameters and mass fractions (concentrations) of all substances except the mass fraction (concentration) of a component, the amount of which varies in the system. If the hydration process is topochemical, structure formation rate will be dependent on particle-size distribution and intraparticle diffusion rate.

Актуальною є розробка моделю процесів гідратації мінеральних зв'язувальних речовин, який враховував би значну кількість первинних параметрів і характеристик, умови та механізм процесу гідратації. Для створення такого моделю потрібна значна кількість інформації. Багато моделей враховують вплив тільки вихідних компонентів. Крім того, процес оптимізації за вхідними параметрами ускладнюється через збільшення кількості моделей у зв'язку з використанням в якості критеріїв оптимальності відносних властивостей. Також у зв'язку з тим, що не встановлено співвідношення компонентів, які гідратують у гіпсовій системі за розчинною та топонімічною схемами, зростає складність моделювання процесу гідратації. Тому для створення моделю необхідно обґрунтувати велику кількість допущень. До того ж вибір за непрямыми показниками критеріїв оптимальності не дає чіткості уявлення про кінцеву мету призначення моделю. Також потрібно враховувати рівень масштабування, взаємозв'язок макро-, мікро- та нанорозмірностей компонентів. Моделювання процесів гідратації зв'язувальних речовин представлено у вигляді системи, що змінюється в часі та проходить через стадії за схемою макро-мікро-нано-мікро-макро, на прикладі прямої моделі. Перехід макро-мікро в наносистему з утворенням дисперсного середовища представлено у вигляді поверхні, що складається з наночастинок у багатовимірному фазовому просторі. Поверхня є роздільчою межею структурних елементів і дисперсного середовища. Друга поверхня — роздільча межа дисперсне середовище-затвердла структура. На роздільчій межі відбувається частковий перехід макро- та мікросистеми в наносистему, а також топохімічна реакція переходу напівзневодненого гіпсу в двоводний. Створення каркасу з найбільш високою міцністю можна досягти, регулюючи величину твердої поверхні та центрів кристалізації, які впливають на первинну просторову структуру. Внутрішні напруження, що призводять до пониження міцності ще неутвореної структури, не виникають внаслідок того, що зрощення блоків відбувається у вільному просторі. Мірою зміни характеристичної функції при постійних параметрах і масах (концентраціях) всіх речовин за винятком маси (концентрації) того компонента, кількість якого змінюється в системі, є хемічний потенціал. У разі, коли процес гідратації йде топохімічно, швидкість формування структури буде залежати від ґранулометричного складу компонентів і швидкості дифузії всередині зерна.

Актуальной является разработка модели процессов гидратации минеральных вяжущих веществ, которая бы учитывала значительное количество первоначальных параметров и характеристик, условия и механизм процесса гидратации. Для создания такой модели необходимо значительное количество информации. Многие модели учитывают влияние только исходных компонентов. Кроме того, процесс оптимизации по входящим параметрам усложняется за счёт увеличения количества моделей в связи с применением в качестве критериев оптимальности относительных свойств. А в связи с тем, что не установлено соотношение компонентов, которые гидратируются в гипсовой системе по растворной и топохимической схемам, возрастает сложность моделирования процесса гидратации. Поэтому для создания модели необходимо обосновать большое количество допущений. К тому же выбор по косвенным показателям критериев оптимальности не даёт чёткости представления конечной цели назначения модели. Также необходимо учитывать уровень масштабирования, взаимосвязь макро-, микро- и наноразмерностей компонентов. Моделирование процессов гидратации вяжущих веществ представлено в виде системы, изменяющейся во времени и проходящей через стадии по схеме макро–микро–нано–микро–макро, на примере прямой модели. Переход макро–микро в наносистему с образованием дисперсной среды представлен в виде поверхности, состоящей из наночастиц в многомерном фазовом пространстве. Поверхность является границей раздела структурных элементов и дисперсной среды. Вторая поверхность — граница раздела дисперсная среда–затвердевшая структура. На границе раздела происходит частичный переход макро- и микросистемы в наносистему, а также топохимическая реакция перехода полуводного гипса в двухводный. Создание каркаса с наиболее высокой прочностью можно достичь, регулируя величину твёрдой поверхности и центров кристаллизации, которые влияют на первоначальную пространственную структуру. Внутренние напряжения, приводящие к разупрочнению ещё несформировавшейся структуры, не возникают вследствие того, что срастание блоков происходит в свободном пространстве. Мерой изменения характеристической функции при постоянных параметрах и массах (концентрациях) всех веществ за исключением массы (концентрации) того компонента, количество которого изменяется в системе, является химический потенциал. В случае, когда процесс гидратации идёт топохимически, скорость формирования структуры будет зависеть от гранулометрического состава компонентов и скорости диффузии внутри зерна.

Key words: hydration, mineral binders, nanosystem, hardened structure, modelling.

Ключові слова: гідратація, мінеральні в'язучі речовини, наносистема, затвердла структура, моделювання.

Ключевые слова: гидратация, минеральные вяжущие вещества, наносистема, затвердевшая структура, моделирование.

(Received 17 October, 2019)

1. PROBLEM STATEMENT

Currently, levels of development of mineral binders-based construction materials engineering and production technologies (solutions, concretes, *etc.*) pose a challenge of creating models that would allow for the maximum number of initial parameters and properties of components as well as the mechanism and conditions of hydration processes. The research technology (sequence of operations, transition to the nanolevel) mainly consists of two stages: modification of binders during manufacturing and hydration processes (Fig. 1).

In the first variant, in the ‘binder–hydration process–hardened system’ research scheme, the hydration process in most existing models is described in terms of the ‘black box’ principle [1]. The disadvantage is that a significant amount of information is required when somewhat setting the hydration process conditions, which is actually impossible to achieve. Moreover, ‘composition–property’ systems take into account only the impact of initial components; and therefore, the model is not universal. Besides, relative properties (physical, chemical, and mechanical) are used as optimal criteria that increases the number of models and complicates the optimization process for all input parameters. Information about the object using the black box method does not make it impossible to obtain information about internal processes.

$$Y = f(x_1, x_2 \dots x_n), \quad (1)$$

where $x_1, \dots, x_n$ are impact factors (properties of binder); Y is an output factor (optimization factor).

The same pattern is used in estimating the impact of hydration process conditions. Simplified mathematical model:

$$Y = f(z_1, z_2 \dots z_n), \quad (2)$$

where $z_1, \dots, z_n$ are impact factors (hydration process conditions); Y is an output factor (optimization factor).

The complexity of the model development is also because the theoretical mechanism of hydration of mineral binders has not been clearly identified. For example, hydration of gypsum systems still has various interpretations. Nevertheless, the most challenging issue is that the ratio of components hydrated under the solution scheme to those hydrated topo-

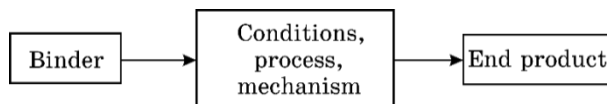


Fig. 1. Process flow diagram of the research.

chemically is not determined. It can also be possible that this ratio varies depending on hydration conditions and properties of hydrating components.

According to the solution scheme, the amount of water should be four times greater than the amount of binder (solubilities of dihydrate and hemihydrate are 2.05 and 8.5, respectively), which is completely not true to the fact [3]. In addition, changing concentrations of the solution and the reversibility of reactions results in additional questions in respect of this scheme.

When considering the process hydration scheme, we can also see a lack of theoretical justification for the process. Since direct attachment of water in inside a particle is caused by diffusion and change in the size of the crystalline lattice.

The process thermodynamics can be presented only in general, *i.e.*, using the total amount of heat released during the hydration of binders' components. The process complexity increases manyfold.

When considering modelling of hydration process, it should be emphasized that when creating a model, you need to justify a large number of assumptions.

The third one is that selecting optimality criteria is performed by indirect indicators: strength, chemical proof, density, *etc.*, which does not give a clear picture of the model's end use. Thus, there should be a particular model for each case. We should also take account of a scaling level and a relationship between macro-, micro-, and nanoscales of components [4].

A reverse model where a structure with optimizing properties is used as an input factor is a more attractive one. In this case, hydration processes and components are the target values, *i.e.*, the nanotechnology approach is used.

In this paper, the authors propose to consider the hydration process as a system whose state changes over time passing macro-micro-nanostages.

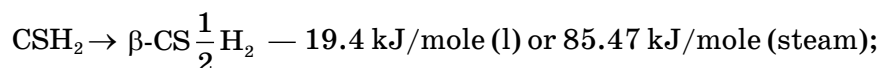
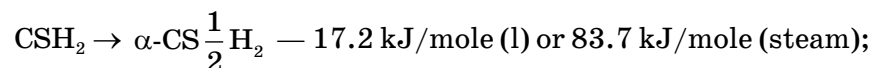
Thus, in solving the problems on increasing physical and mechanical properties in modelling, the main challenge is the creation of a universal model of mechanisms of hydration processes of mineral binders to determine the initial components and conditions of interaction thereof. The aim of this article is a modelling of hydration processes of mineral binders in the form of a system that changes over time and undergoes the macro-micro-nano-micro-macro scheme using a direct model as an example.

2. RESULTS AND DISCUSSION

Among gypsum binders, calcium sulphate hemihydrate of the α and β modifications and natural or manufactured anhydrite (CaSO_4) with

various impurities are most widely used in construction. Either technical water or natural one containing various salts is used as a grouting fluid. The components are characterized by the structure, density, presence of impurities, and granulometric composition thereof.

It should be noted that the transition of calcium sulphate dihydrate to hemihydrate and anhydrite II occurs at a heat consumption rate as follows [4]:



Hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) (bassanite) crystallizes in the monoclinic system, and the crystal lattice consists of chains of Ca^{2+} ions and SO_4^{-2} groups located parallel to the C axis forming spatial channels with hydration water therein. Interatomic distances in a hemihydrate are approximately 0.306–0.375 nm, and 0.244 nm in a dihydrate. True density of calcium sulphate hemihydrate is 2.72 g/cm³ and 2.72 g/cm³ when transitioning to dihydrate [7].

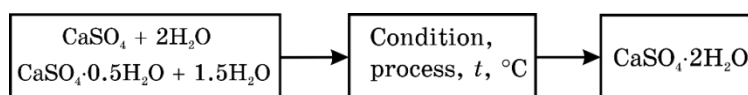


Fig. 2. Overall structure of modelling of hydration process conditions.

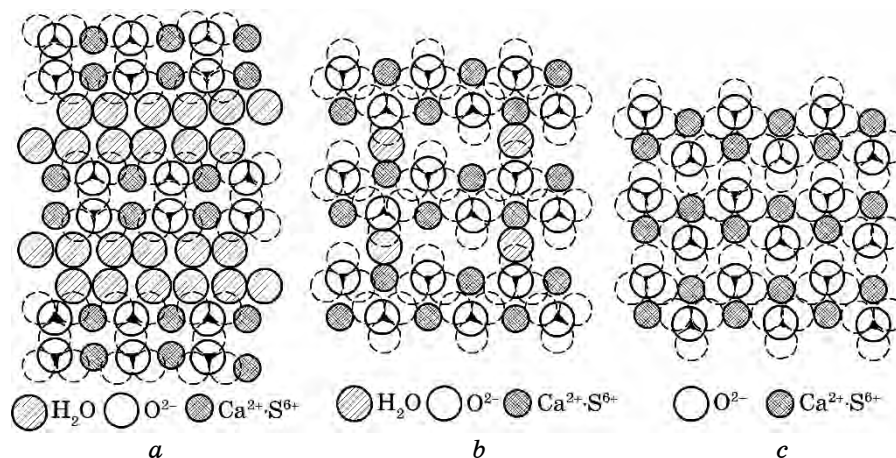


Fig. 3. Structure packing: (a) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; (c) CaSO_4 [6].

Crystals in α -hemihydrate are prismatic and well-shaped, while β -hemihydrate has a fibrous and cryptocrystalline structure. Specific surface area of β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ is 2.0 to 2.5 times greater than that of the surface of α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ due to water dispersing and vapour formation between fibres during heat treatment. Anhydrite II has a crystal lattice characterized by the presence of Ca^{2+} chains and SO_4^{-2} groups located parallel to the axis [8].

Modelling of hydration processes is mainly performed using two methods. The first method is used to estimate the effect of the initial components on the properties of the end product (Fig. 1).

In the second method, the first step is developing a model of impact of hydration process conditions and components on the structure of artificial stone and, accordingly, the properties of the hardened system (Fig. 2) is immediately developed.

Physical models can be presented using the following scheme (by Mchedlov-Petrosyan) (Fig. 3) [9].

The structure of gypsum binders and the elemental dihydrate model are shown in Figs. 4, 5.

The presented physical models give us a general idea of the mechanism of hydration of gypsum binders. The scheme for cement binders and composite substances is much more complicated due to the multi-component mineralogical composition as well as the time factor having a strong impact.

An important factor is a change in the solution concentration over

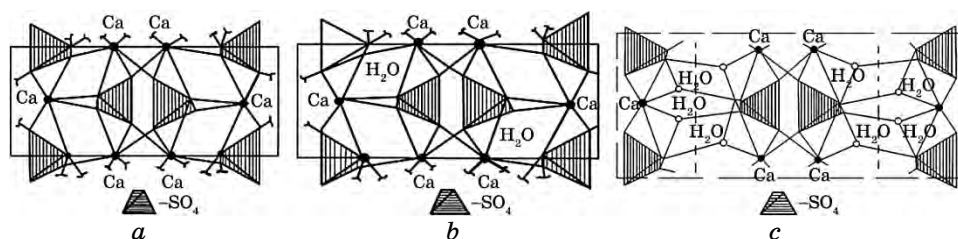


Fig. 4. Structure of gypsum binders: (a) CaSO_4 ; (b) $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

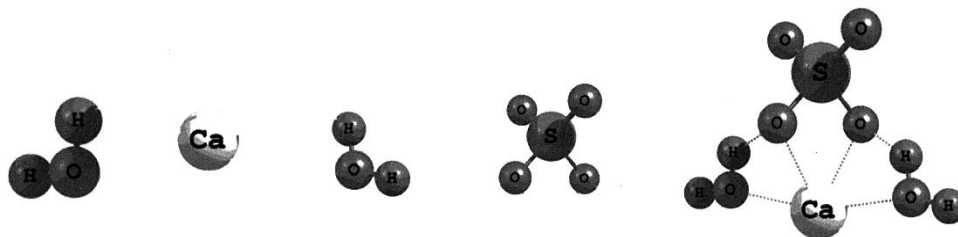


Fig. 5. Elemental calcium sulphate dihydrate model [11].

time and its effect on the hardened structure of binder during hydration. Performed studies of hardening resulting products obtained from calcium sulphate hemihydrate samples unmodified and modified with carbon nanotubes using X'Pert PRO MPD 3040/60 Fa X-ray diffractometer. PANalytical (Freiberg Mountain Academy Technical University, Institute of Ceramics, Glass and Building Materials (IKGB TU Bergakademie Freiberg)) has proven this assumption. The essence of the experiment is to estimate changes in the mineralogical composition in a cyclic mode. Each cycle takes 5 min and 16 sec. The following materials were used as structural models of mineral components for the full-profile quantitative X-ray diffraction analysis: gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF No. 01-074-1433); bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (PDF No. 01-081-1849); anhydrite CaSO_4 (PDF No. 01-086-2270), and carbon C (PDF No. 01-075-2078) [12].

Results of the quantitative X-ray diffraction analysis using the Rietveld method are given in Table.

The x-ray photograph (Fig. 6, Curve 1) of the gypsum sample at the 1st cycle shows a large amount of both calcium sulphate hemihydrate (24%) and calcium sulphate dihydrate (up to 67%) after 1 hardening cycle. The hydration process is completed at the 18th cycle, *i.e.*, after 95 minutes (Fig. 6, Curve 2). Main impulses of intensity of the reflected lines of calcium sulphate dihydrate correspond to 6200, 4250, and 3300.

Data from the x-ray photograph of CNT-modified gypsum binder hardening are indicative of the intensification process of the hydration

TABLE. Changes in mineralogical composition, wt. %.

Hardening cycles	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4	Impurities
Mineralogical composition of unmodified calcium sulphate hemihydrate after 1 hardening cycle, Curve 1, Fig. 6	24	67	4	5
Mineralogical composition of unmodified calcium sulphate hemihydrate after 18 hardening cycles, Curve 2, Fig. 6	3	88	4	5
Mineralogical composition of modified calcium sulphate hemihydrate after 1 hardening cycle, Curve 1, Fig. 7	14	77	4	5
Mineralogical composition of modified calcium sulphate hemihydrate after 18 hardening cycles, Curve 2, Fig. 7	1	93	1	5

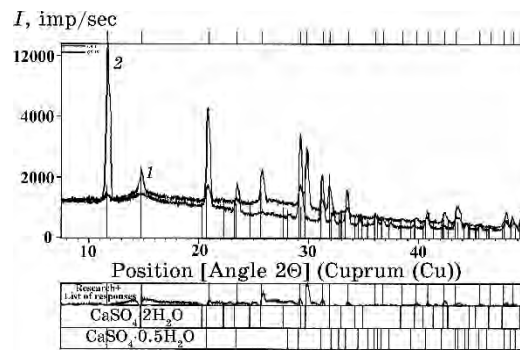


Fig. 6. Rietveld diagram of building gypsum hardening through time G-5: 1—after the 1st cycle; 2—after the 18th cycle.

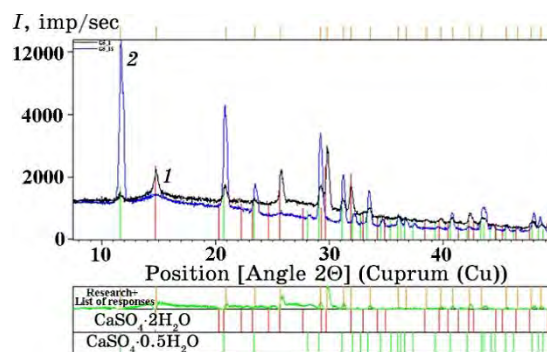


Fig. 7. Rietveld diagram of building gypsum hardening through time G-5: modified with CNTs: 1—after the 1st cycle; 2—after the 18th cycle.

processes. The hydration process is also completed at the 18th hardening cycle (upon the expiration of 95 minutes); however, calcium sulphate dihydrate formation rate is considerably higher. The lines of main impulses of calcium sulphate dihydrate correspond to 11300, 9900, 6000 (Fig. 7).

During the hydration of unmodified building gypsum within 18 cycles (95 minutes), the process is running with the formation of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the amount of up to 88%. Under the same conditions, the hydration of modified gypsum reaches 93%, and the amount of unreacted CaSO_4 even slightly drops (Table).

The follow-up analysis of x-rays photographs shows that, when adding CNTs, the hydration process is intensified and the transition of calcium sulphate hemihydrate to dihydrate is more complete. One of high-impact factors affecting the mechanism of physical and mechanical interactions in a dispersed medium is surface energy that should be taken into account when creating a model.

We see the process of hydration of mineral binders as a system that changes over time and undergoes macro $\rightarrow$ micro $\rightarrow$ nano $\rightarrow$ micro $\rightarrow$ $\rightarrow$ macro stages.

At the macro–micro–nanostage, the structure is partially destroyed to nanoscale elements, since the destruction of main impurities (5 to 15% or more) in the binders does not occur.

At the nanostage, new components are formed in the form of amorphous and crystalline phases, followed by the formation of micro- and macrostructures. This representation is also simplified, since the hydration mechanism does not provide for the processes reversibility and constantly changing concentrations of substances in a solution. All the system transformations come down to obtaining a hardened structure with specific properties. The most robust structure of calcium sulphate dihydrate has the characteristics as follow: ρ_0 —1.7 g/cm³, ρ —2.32 g/cm³, R_{comp} —20 MPa, hardness—2; (x-ray, DTA) crystalline lattice parameters—monoclinic crystal system, $C2/c$, $a = 5.69$ Å, $b = 15.21$ Å, $c = 6.29$ Å, $\beta = 113.8^\circ$, $Z = 4$ [14, 15].

Major differences in the structures, which affect the properties of a hardened binder, are the presence of pores and the chaotic arrangement of blocks, the structure of blocks and the strength of boundary layers at the microlevel, and the structure of crystalline lattice at the nanolevel.

After gauging with water, binder forms a disperse system characterized by the distribution of solid particles in liquid. Besides, in this case, it is divided into two parts. One part remains unchanged, and the other part is destroyed turning into a nanosystem with further formation of both micro-, macroelements of the end structure.

The nanosystem state at any time interval is characterized by the distribution of nanoparticles $\phi(\bar{X}_i, \tau)$ and surrounding medium $\Psi(\bar{\xi}, \tau)$ according to the parameters of particles X_i and medium ξ . Therefore, the model should provide for a relationship between the patterns of the environment properties and the distribution of nanoparticles, *i.e.*, the relationship between functions ϕ and Ψ over time.

Changing the initial state of the environment depending on the macrostate of the original components and the nanocarrier-to-macrosystem ratio (Fig. 8).

The boundary state of the system after the formation of a solution shows partial dissolution of macroparticles of hemihydrate with further transition to dihydrate.

The state of nanoparticles at any time interval τ is determined by

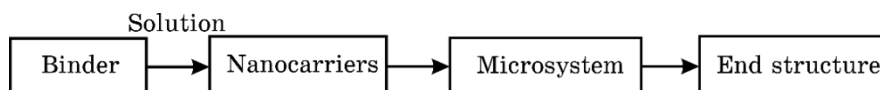


Fig. 8. System state diagram.

mass m , spatial coordinates $\{Y_i\}$, and state parameters for each atom forming a particle, *i.e.*, internal coordinates $\{Z_i\}$. A relationship between the system properties and the external and internal parameters can be expressed as the ratio as follows [17]:

$$\{X_i\} = \{Y_i\}, \{Z_i\}. \quad (3)$$

In the macro–micro–nanosystem evolution, each element changes from one state to another.

Due to the large number of nanoparticles, the change can be characterized by the probability of transition, P , from state $\{X_0\}$ to state $\{\bar{X}\}$ within time interval $\Delta\tau$.

$$\int_{X_0}^{x_i} \rho d\bar{x}_s = 1. \quad (4)$$

By integrating with respect to all states X_0 , the probability function can be calculated as follows:

$$P = (\mathbf{X}_i \xi_i). \quad (5)$$

Using a known probability function, we can calculate function G_i that characterizes the rate of evolution of the nanosystem [18].

$$G_i = K_G F_i(\mathbf{X}_i \xi_i), \quad (6)$$

where K_G is the kinetic coefficient; $F_i(\mathbf{X}_i \xi_i)$ is the elementary-process driving force that is in charge of changes in both the internal X_i and external parameters ξ_i ; G_i is the system evolution function.

According to the model we propose, the transition of a hydrating system from macro- and microstate to a nanosystem with the formation of a dispersed medium can be represented as a surface that consists of nanoparticles in a multidimensional phase space, where the coordinates of the points are the same as the coordinates of the nanoparticles. The surface is the interface between structural elements to which atoms and molecules are attached and a dispersed medium consisting of particular elements, nano-, micro-, and macroparticles. The interaction driving force is a difference in energies of the medium and a degree of saturation of the solution.

$$\xi = C/C_x = 1; \quad (7)$$

C is the concentration of atoms and ions in the medium; C_x is the solubility.

To that extent,

$$G_i = m_0 \sum n_j (P_j - P'_j), \quad (8)$$

where m_0 is the mass of an atom; n_j is the number of structural elements on the surface; P'_j is the probability of detachment of an atom from structural elements per unit of time; P_i is the transition probability function.

Then the kinetic coefficient is as follows:

$$K_G = \sum m_j (P_{j,0} - P'_{j,0}), \quad (9)$$

where $P_{j,0}$ and $P'_{j,0}$ are attachment and detachment of structural elements according to $\sum = 1$.

Thus, the state of a nanosystem can be calculated by calculating the external and internal components, $\psi(\xi, \tau)$ and $Z_i(m, \xi_i)$. $\{Z_i\}$ is the elementary density that can be calculated by solving the Schrödinger equation or by means of the external component $\psi(\xi, \tau)$ using techniques of statistical thermodynamics. Both options have significant complications [17].

A large array of experimental data is analysed within the boundaries of models of dissolution deterioration, movement in space, changes in shape, sorption, electrical, and mechanical polarization. In the development of general and particular models, principles of external and internal size effects are used.

For example, the dependence of energy properties of spherical nanoparticles on the size thereof is expressed as the relationship as follows:

$$E = \alpha r^3 + \beta r^2 + \gamma r, \quad (10)$$

where r is the radius of particles; α, β, γ are the constants; αr^3 is a volumetric energy; βr^2 is a surface energy; γr is a surface tension.

Based on the above discussions (Fig. 8) on the structural model of hydration process, the original components of binder after gauging with water form an integrated 'solid matter-dispersed medium' interface, *i.e.*, the total surface area of a solid phase in a dispersed medium (Fig. 9). At the interface, a partial transition of macro- and microsystems to a nanosystem (dissolution of hemihydrate) occurs, insoluble components wetting and a topochemical reaction of calcium sulphate hemihydrate-to-dihydrate transition. The total mass can be used as one of criteria characterizing this surface.

At the initial time interval, the total surface of the solid components consists of the masses as follows:

$$\sum M_{or.comp} = m_1 + m_4 + m_7 + m_{10} + m_{13} + \dots, \quad (11)$$

where m_1 is the mass of $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ mass that moves to dihydrate

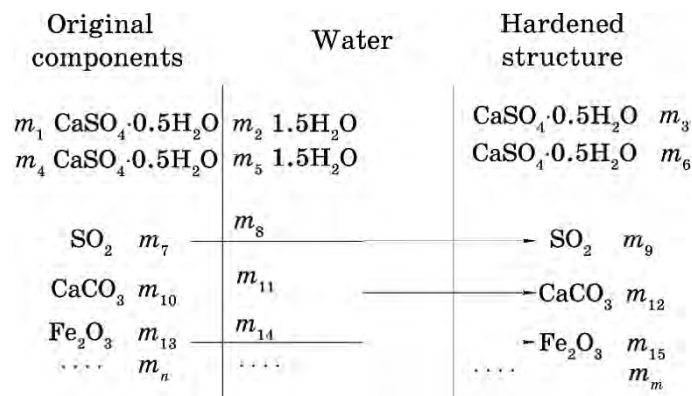


Fig. 9. Hydration process schematic diagram.

under the solution scheme; m_4 is the mass of $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ that topochemically moves to dihydrate; m_7 , m_{10} , m_{13} , and m_n are the masses of SO_2 , CaCO_3 , and Fe_2O_3 impurities, etc.

The dispersed medium is characterized by changes in concentration of calcium sulphate and insoluble solids. The mass will be as follows:

$$\sum M = (m_1 + m_2) + (m_4 + m_5) + (m_7 + m_8) + (m_{10} + m_{11}) + (m_{13} + m_{14}), \quad (12)$$

where m_2 , m_5 , m_8 , m_{11} , and m_{14} are the masses of water wetting the surface of the binder components.

After reaching the critical concentration, the dispersed medium changes to the end product (in this case, gypsum stone) having the mass as follows:

$$\sum M_{hard.subs} = m_3 + m_6 + m_9 + m_{12} + m_{15}, \quad (13)$$

where m_3 , m_6 are the masses of dihydrate; m_9 , m_{15} are the masses of impurities; m_{16} is the mass of free moisture.

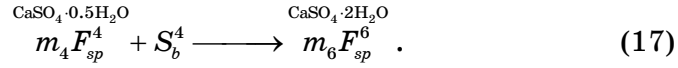
Changes in the interface of the binder components:

$$\sum S_{sol.comp} = m_1 F_{sp}^1 + m_4 F_{sp}^4 + m_7 F_{sp}^7 + m_{10} F_{sp}^{10} + m_{13} F_{sp}^{13} + \dots \quad (14)$$

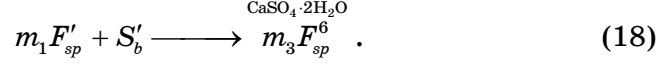
$$\begin{aligned} \sum S_{or.comp} = & (m_1 F_{sp}^1 + S_b) + (m_4 F_{sp}^4 + S_b) + (m_7 F_{sp}^7 + S_b) + (m_{13} F_{sp}^{13} + S_b) + \\ & + \dots + S_b (m_1 F_{sp}^1 + m_4 F_{sp}^4 + m_7 F_{sp}^7). \end{aligned} \quad (15)$$

$$\sum S_{after\ react} = m_3 F_{sp}^3 + m_6 F_{sp}^6 + m_9 F_{sp}^9 + m_{12} F_{sp}^{12} + m_{15} F_{sp}^{15}. \quad (16)$$

The amount of substance on the surface ('solid phase–liquid phase' interface boundary) that reacted topochemically is



The surface of binder that reacted under the solution scheme is



The absence of a time factor and a quantitative ratio of calcium sulphate hemihydrate hydrated under the solution scheme to that hydrated under the topochemical scheme in this model do not allow us to estimate the formation of a gypsum stone structure with certain properties.

As assumed, the initial calcium sulphate hemihydrate hydration reaction occurs on the surface of $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} + 1.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 10). Then water at the border with the blocks migrates inwards increasing the internal stress, which leads to the destruction of the blocks.

Presuming that the entire hydration process is topochemical, the subsequent formation of new blocks and a scaffold does not result in the formation of a robust structure. The structure formation rate will depend on the particle size distribution and intraparticle diffusion rate.

To calculate the mass of hydrated substance, we should know the diffusion rate and diffusion depth.

The rate of solubility of calcium sulphate hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) depends on its properties and adheres to the diffusion rules as follows [21, 22]:

$$dm/d\tau = SD(C_1 - C)/\delta , \quad (19)$$

where $dm/d\tau$ is the amount of substance dissolving per unit of time per unit of volume; D is the diffusion factor; S is the specific surface area of the substance solubility; C_1 is the concentration of the saturated solution; C is the actual concentration; δ is the thickness of the diffusion layer.

A hemihydrate-to-dihydrate transition is determined by the crystallization rate as follows:

$$V = -dC/d\tau = KA(C - C_s)_{\text{solubility}}^2 \quad (20)$$

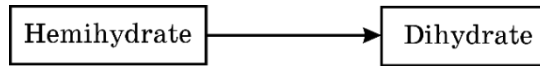


Fig. 10. Hydration process topochemical diagram.

The rate of hydration of mineral binders is determined by the rate of solubility and crystallization.

The sequence of hydration of mineral binders under the solution scheme can be conditionally expressed as follows. At the beginning, the dissolution occurs followed by the formation of a saturated solution, and then, crystallization nuclei and blocks are formed. After that, the blocks fuse together, scaffolds are formed, and finally, voids are filled.

According to suggestions made by A. A. Pashchenko, V. P. Serbin and E. A. Starchevskaya [5], a key factor for strength is a hardening spatial structure that is formed in two stages: the first stage is the formation of a scaffold and the second stage is the scaffold overgrowth or empty space filling.

Thus, we can change the space and the shape and size of crystals by changing the solubility and crystallization conditions.

If the structure of either a hardened binder or materials based thereon is used as an endpoint criterion (output factor), the key parameters should be identified. These parameters can include spatial scaffold, shape of blocks, and crystal morphology.

The key factor for defining these parameters are solutions of a specific concentration, the presence of a solid interface (crystallization nuclei), gauging fluid (water + surfactant), temperature, pressure, and mechanism of transition of calcium sulphate hemihydrate to dihydrate.

According to a number of analyses of structures performed by many researchers, the spatial structure is affected by the initial number of crystallization nuclei and particularly by solid surface area values. These factors have a major impact on the formation of a robust scaffold, because in this case, the intergrowth of blocks occurs in empty space and no additional internal stresses occur. By adjusting both the solid surface value and the number of crystallization nuclei, the highest strength spatial scaffold can be achieved.

The number of crystallization nuclei can be expressed as a solid surface area.

The presence of impurities and particles (F_{hard}) of reacted calcium sulphate hemihydrate increases the solid surface area topochemically and at the same time, macroblocks are formed; in this case, the intergrowth boundaries are characterized by bonds having interaction energy less than 10 kcal/mol, and thus, F_{hard} should be reduced by this value due to the formation of blocks with weak bonds and stresses that are likely to occur.

The sequence of changes in the concentration of the solution, $C_1 < 8.1$, $C_2 = 8.1$, $C_3 < 8.1$, determines the interaction driving force changing from 0 to 1. The maximum concentration of C_2 of 8.1 g/l contributes to the formation of crystallization nuclei, growth and formation of blocks, and voids filling.

The concentration of a solution is a variable increasing from 0 at the beginning of the process to 8.1 g/l within τ_1 , then a steady-state concentration stage takes place followed by the third stage where the concentration is < 8.1 g/l. At this stage, a portion of hemihydrate and water remains unreacted. Studies on determining the presence of calcium sulphate hemihydrate are indicative of this.

Further hydration process is likely to be topochemical.

An increase in the L/S ratio affects the time required to change concentrations C_1 and C_2 . Accordingly, the amount of dihydrate obtained under the solution mechanism increases; however, at the same time, the time to reach concentration C_3 increases. This results in the formation of calcium sulphate dihydrate under the topochemical mechanism, yet in the hardened system, which leads to the occurrence of internal stresses reducing the resulting strength.

When $C_2 = \text{const}$, the formation and intergrowth of blocks take place and voids are filled. The ratio of half-periods allows for obtaining crystals of certain morphology and sizes of blocks, and specific voids filling.

It can be assumed that final setting time corresponds to the time of certain formation of a spatial scaffold.

Summarizing this analysis, we would like to combine all the three states as follows: 'components-solution-system hardening'. According to the conventional scheme, the hardened system is considered as a system with certain characteristics: strength, density, porosity, *etc.* According to our model, the hardened system should have a certain structure with specific properties. Characteristics in terms of solution: solid surface, concentration, hydration mechanism, gauging fluid.

A relationship between portions of gauging fluid to the components thereof can be mathematically expressed as follows:

$$Y = f_{h.syst}[\psi_{sol}(Q_{(init)})]; \quad (21)$$

Y is a structure with certain properties; $f_{h.syst}$ is the hardened system function; ψ_{sol} is the solution function; Q is the original components function.

Therefore, changing the intergrowth conditions by adding various additives to a hardening system can affect the shape, size, and number of crystals and, consequently, the formation of a spatial structure to obtain a product with specific properties.

CONCLUSIONS

According to the proposed model, the transition of the macro- and microsystems to a nanosystem with the formation of a dispersed medium can be represented as a surface that consists of nanoparticles in a mul-

tidimensional phase space, where the coordinates of the points are the same as the coordinates of the nanoparticles. The surface is the interface between structural elements to which atoms and molecules are attached and a dispersed medium consisting of particular elements, nano-, micro-, and macroparticles. The interaction driving force is a difference in energies of the medium and a degree of saturation of the solution.

If the entire hydration process is topochemical, the subsequent formation of new blocks and a scaffold does not result in the formation of a robust structure. The structure formation rate will depend on the particle size distribution and intraparticle diffusion rate.

According to the analysis of structures, the robust spatial structure that leads to the formation of a robust scaffold is affected by solid surface area values and the initial number of crystallization nuclei. Because the blocks intergrowth occurs in empty space, no additional internal stresses take place that would result in the softening of a structure that has not yet been formed. By adjusting both the solid surface value and the number of crystallization nuclei, the highest strength spatial scaffold can be achieved.

REFERENCES

1. V. A. Voznesenskyi and T. V. Liashchenko, *ES-modeli v Komp'yuternom Stroitel'nom Materialovedenii* [ES models in Computational Materials Science in Construction] (Odessa: Astroprint: 2006) (in Russian).
2. A. Ye. Kononiuk, *Obobshchyonnaya Teoriya Modelirovaniya. Nachala. Kn.1. Ch.1* [Generalized Modelling Theory. Principles. B.1. Pt.1.] (Kyiv: Osvita Ukrainy: 2012) (in Russian).
3. P. V. Kryvenko, K. K. Pushkaryova, V. B. Baranovskyy, M. O. Kochevykh, Ye. G. Khasan, B. Ya. Konstantynivskyy, and V. O. Raksha, *Budivel'ne Materialoznavstvo: Pidruchnik* [Materials Science in Construction: Textbook] (Ed. P. V. Krivenko) (Kyiv: Lira-K: 2015) (in Ukrainian).
4. A. Yu. Zakgeim, *Obshchaya Khimicheskaya Tekhnologiya: Vvedenie v Modelirovanie Khimiko-Tekhnologicheskikh Protsessov: Uchebnoye Posobie* [General Chemical Technology: Introduction to Chemical Process Modeling: Textbook] (Moscow: Logos: 2012) (in Russian).
5. A. A. Pashchenko, V. P. Serbin, and Ye. A. Starchevskaya, *Vyazhushchie Materialy* [Binding Materials] (Kiev: Vysshaya Shkola: 1985) (in Russian).
6. K. K. Pushkariova and M. O. Kochevykh, *Materialoznavstvo dlya Arkhitektov i Dizayneriv: Navchal'nyy Posibnyk* [Materials Science for Architects and Designers: Textbook] (Kyiv: Lira-K: 2018) (in Ukrainian).
7. A. V. Volzhenskiy, Yu. S. Burov, and V. S. Kolokolchikov, *Mineral'nyye Vyazhushchie Veshchestva (Tekhnologiya i Svoistva): Uchebnik dlja Studentov Vuzov* [Mineral Binders (Technology and Properties): Textbook for University Students] (Moscow: Stroyizdat: 1979) (in Russian).
8. P. F. Gordashevskiy and F. V. Dolgoryov, *Proizvodstvo Gipsovykh Vyazhushchikh Materialov iz Gipsozoderzhashchikh Otkhodov* [Production of Gypsum

- Binding Materials from Gypsum-Containing Wastes] (Moscow: Stroyizdat: 1987) (in Russian).
9. O. P. Mchedlov-Petrosyan and V. I. Babushkin, *Crystallography*, **6**, No. 6: 933 (1961) (in Russian).
 10. W. M. M. Heijnen and P. Hartman, *Journal of Crystal Growth*, **108**: 290 (1991).
 11. S. Y. Petrunin, L. V. Zakrevska, and V. Ye. Vaganov, *XXII International Science and Technology Conference Proceedings 'Starodubov Readings. Construction, Materials Science, and Engineering' (April 19–21, 2012, Dnipro)*, Iss. 64: p. 74 (in Ukrainian).
 12. V. Derevianko, N. Kondratieva, N. Sanitskiy, and H. Hryshko, *Journal of Engineering Science*, **XXV**, No. 3: 74 (2018); doi: 10.5281/zenodo.2557324.
 13. V. Derevianko, N. Kondratieva, and H. Hryshko, *French–Ukrainian Journal of Chemistry*, **6**, No. 1: 92 (2018); <https://doi.org/10.17721/fujcV6I1P92-100> (in Ukrainian).
 14. L. Kondofesky-Mintova and J. Plank, *Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete: Proceedings Tenth International Conference (October 2012, Prague, Czech Republic)*, p. 423.
 15. M. A. Sanytsky, H.-B. Fischer, R. A. Soltysik, and S. W. Korolko, *Internationale Baustofftagung 'ibausil', Tagungsband 1* (2003), p. 0211.
 16. V. G. Zavodynskyi, *Komp'yuternoye Modelirovanie Nanochastits i Nanosistem: Spetskurs* [Computer Simulation of Nanoparticles and Nanosystems: Special Course] (Moscow: Fizmatlit: 2013), p. 174 (in Russian).
 17. V. M. Kaziev, *Vvedenie v Analiz, Sintez i Modelirovanie Sistem: Uchebnoye Posobie* [Introduction to Analysis, Synthesis and Modelling of Systems. Textbook] (Moscow: Binom. Basic Knowledge Laboratory: 2007) (in Russian).
 18. Yu. V. Ustinova, S. P. Sivkov, and V. M. Aleksashin, *Bulletin of MSUCE*, No. 7: 130 (2012); <https://cyberleninka.ru/article/v/izuchenie-kristallizatsii-dvuvodnogo-gipsa-v-prisutstvii-polimernyh-dobavok-1> (in Russian).
 19. V. V. Belov, A. F. Buryanov, G. I. Yakovlev, V. B. Petropavlovskaya, H.-B. Fisher, I. S. Mayeva, and T. B. Novichenkova, *Modifikatsiya Struktury i Svoistv Stroitel'nykh Kompozitov na Osnove Sul'fata Kal'tsiya: Monografiya* [Modification of the Structure and Properties of Calcium Sulphate-Based Building Composites: Monograph] (Moscow: De Nova: 2012) (in Russian).
 20. M. A. Sanytskyi and N. V. Kondratieva, *III All-Ukrainian Science and Technology Conference 'Modern Trends in the Development and Production of Silicate Materials' (September 5–8, 2016, Lviv)*, p. 93 (in Ukrainian).
 21. A. F. Gordina, Yu. V. Tokarev, G. I. Yakovlev, Ya. Kerene, and E. Spudulis, *Building Materials*, **2**: 34 (2013) (in Russian).
 22. *Fizika i Khimiya Poverkhnosti. Kniga I. Fizika Poverkhnosti* [Surface Physics and Chemistry. Book I. Surface Physics] (Eds. M. T. Kartel and V. V. Lobanov) (Kyiv: O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of the N A.S. of Ukraine–Interservis LLC: 2015) (in Ukrainian).
 23. A. G. Chumak, V. M. Derevianko, S. Yu. Petrunin, M. Yu. Popov, and V. Ye. Vaganov, *Nanotechnology in Construction: Online Academic Journal*, No. 2: 27 (2013); http://nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_2_2013.pdf.
 24. V. N. Derevyanko, A. G. Chumak, and V. E. Vaganov, *Stroitel'nye Materialy*, No. 7: 22 (2014); http://rifsm.ru/u/f/sm_07_14_fin.pdf (in Russian).

PACS numbers: 61.41.+e, 62.40.+i, 64.70.pj, 81.07.Pr, 82.35.-x, 83.60.-a, 83.80.-k

Вплив способу одержання титановмісних ВПС на кінетику їх утворення, в'язкопружні та теплофізичні властивості при варіюванні вмісту Ті-компонента

Т. Т. Алексєєва, Н. В. Бабкіна, Н. В. Ярова, О. М. Горбатенко

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48,
02160 Київ, Україна*

Синтезовано два ряди Ті-вмісних взаємопроникних полімерних сіток (Ті-ВПС₁ та Ті-ВПС₂) на основі сітчастого поліуретану (ПУ), полігідроксietилметакрилату (ПГЕМА) та Ті-вмісної складової, яку одержували різними способами при варіюванні вмісту Ті-компонента. Для формування Ті-ВПС₁ використано Ті-вмісний кополімер на основі 2-гідроксietилметакрилату (ГЕМА) й ізопроксиду титану $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, а при утворенні Ті-ВПС₂ — політитаноксид $((-\text{TiO}_2-)_n)$, синтезований золь-гель-методом у середовищі ГЕМА. Виявлено, що полімеризація Ті-комономера в системах Ті-ВПС₁ відбувається у 1,5–2 рази швидше на відміну від утворення Ті-вмісної ПГЕМА-складової в системах Ті-ВПС₂, що пов'язане з різною структурною топологією Ті-вмісного компонента. При формуванні Ті-ВПС₁ утворюється сітчастий ПГЕМА, в якому вузлами зшивки є фрагменти $(-\text{TiO}_2-)$, а при формуванні Ті-ВПС₂ утворюються гібридні ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ за наявності політитаноксиду розгалуженої об'ємної структури. Кінетичні чинники позначаються на в'язкопружних і теплофізичних властивостях досліджених титановмісних ВПС. Встановлено, що для обох типів Ті-ВПС зростання вмісту Ті-компонента приводить до збільшення густини зшивки в полімерній системі. Однак швидка полімеризація Ті-комономера у випадку формування Ті-ВПС₁ сприяє утворенню більш густо зшитого Ті-вмісного ПГЕМА та блокуванню утворення ПУ-фази, а повільніша полімеризація ГЕМА за наявності політитаноксиду при формуванні Ті-ВПС₂ приводить до утворення більш об'ємних структур із меншою густиною полімерної сітки.

There are synthesized two series of Ti-containing interpenetrating polymer networks (Ti-IPN₁ and Ti-IPN₂) based on cross-linked polyurethane (PU), poly(hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) and Ti-containing component, which is obtained in different ways by varying the content of Ti component. Ti-containing copolymer based on both 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ isopropoxide is used for formation of Ti-IPN₁, and

for formation Ti-IPN_2 is used poly(titanium oxide) $(-\text{TiO}_2-)_n$ synthesized in the environment of HEMA by sol-gel method. As found, the Ti-comonomer polymerization in Ti-IPN_1 systems is 1.5–2 times faster, in contrast to the formation of Ti-containing PHEMA component in Ti-IPN_2 systems due to the difference of the structure topology of the Ti component. In the formation of Ti-IPN_1 , a cross-linked PHEMA is formed, in which the sites of the cross-link are fragments $(-\text{TiO}_2-)$, and at the formation of Ti-IPN_2 , hybrid $\text{PHEMA}/(-\text{TiO}_2-)_n$ are formed in the presence of poly(titanium oxide) of the branched three-dimensional structure. Kinetic factors influence on the viscoelastic and thermophysical properties of investigated Ti-containing IPNs. As established, both series of Ti-IPNs demonstrate increase of the cross-link density in the polymer systems with increasing of the Ti-component content. However, the rapid polymerization of Ti-comonomer in the case of Ti-IPN_1 formation leads to the form of more crosslinked Ti-containing PGEMA and blocking of the PU phase formation. Moreover, the slower polymerization of HEMA in the presence of poly(titanium oxide) during the formation of Ti-IPN_2 leads to the formation of more bulky structures with the lower-density polymer network.

Синтезированы два ряда Ti-содержащих взаимопроникающих полимерных сеток (Ti-ВПС_1 и Ti-ВПС_2) на основе сетчатого полиуретана (ПУ), полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА) и Ti-содержащей составляющей, которую получали различными способами при варьировании содержания Ti-компонента. Для формирования Ti-ВПС_1 был использован Ti-содержащий сополимер на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и изопроксидов титана $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, а при образовании Ti-ВПС_2 использовали полититаноксид $(-\text{TiO}_2-)_n$, синтезированный золь-гель-методом в среде ГЭМА. Обнаружено, что полимеризация Ti-сомономера в системах Ti-ВПС_1 происходит в 1,5–2 раза быстрее в отличие от образования Ti-содержащей ПГЭМА-составляющей в системах Ti-ВПС_2 , что связано с различной структурной топологией Ti-компонента. При формировании Ti-ВПС_1 образуется сетчатый ПГЭМА, в котором узлами сшивки являются фрагменты $(-\text{TiO}_2-)$, а при формировании Ti-ВПС_2 образуются гибридные $\text{ПГЭМА}/(-\text{TiO}_2-)_n$ при наличии полититаноксида разветвленной объемной структуры. Кинетические факторы отражаются на вязкоупругих и теплофизических свойствах исследованных титансодержащих ВПС. Установлено, что для обоих типов Ti-ВПС повышение содержания Ti-компонента приводит к увеличению плотности сшивки в полимерной системе. Однако быстрая полимеризация Ti-сомономера в случае формирования Ti-ВПС_1 способствует образованию более густо сшитого Ti-содержащего ПГЭМА и блокированию образования ПУ-фазы, а более медленная полимеризация ГЭМА в присутствии полититаноксида при формировании Ti-ВПС_2 приводит к образованию более объемных структур с меньшей плотностью полимерной сетки.

Ключові слова: поліуретан, політитаноксид, взаємопроникні полімерні сітки, кінетика, в'язкопружні властивості, теплофізичні властивості.

Key words: polyurethane, polytitanoxide, interpenetrating polymer networks, kinetics, viscoelastic properties, thermophysical properties.

Ключевые слова: полиуретан, полититаноксид, взаимопроникающие полимерные сетки, кинетика, вязкоупругие свойства, теплофизические свойства.

(Отримано 16 липня 2019 р.; після доопрацювання — 29 жовтня 2019 р.)

1. ВСТУП

На сучасному етапі розвитку хемії полімерів і полімерних сполук велика увага приділяється створенню функціональних полімерних матеріалів, які можуть бути використані в багатьох областях: напівпроникних мембран, зв'язувальних матриць для біотехнології, матеріалів для оптоелектроніки. Особливу увагу привертають гібридні полімерні матеріали на основі різноманітних модифікацій політитаноксиду. При його використанні можна одержувати широкий спектр матеріалів, що мають унікальні властивості: електричні, оптичні, хемічні та ін.

Гібридні титановмісні матеріали з використанням золь-гель-технології введення титанового компонента мають наноструктуровану морфологію та були досліджені достатньо широко [1–3]; але практично відсутні синтеза та фізико-хемічні дослідження органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток (ОН ВПС), що відрізняються способом введення неорганічного компонента до складу ВПС. Тому комплексне дослідження та встановлення взаємозв'язку між кінетикою утворення складової ВПС, що містить Титан, мікрофазовою структурою, релаксаційними й оптичними властивостями при варіюванні вмісту Тi-компонента та способу їх одержання є актуальними та перспективними.

В роботах Ю. С. Ліпатова із співробітниками встановлено фундаментальні закономірності впливу кінетики утворення складових ВПС на мікрофазовий поділ, мікрофазову структуру та в'язкопружні властивості останніх [4–6]. Змінюючи кінетичні умови одержання ВПС (температуру тверднення, концентрацію ініціатора, каталізатора, зшивального агента, послідовність тверднення, співвідношення компонентів) можна в широких межах варіювати структуру та властивості ВПС.

В роботі [7] було виявлено вплив способу утворення (*in situ* послідовного або *in situ* одночасного) складових ВПС на основі поліуретану (ПУ) та поліметилметакрилату (ПММА) на фазовий розподіл і оптичну прозорість одержаних зразків. В результаті, використовуючи одні й ті ж вихідні компоненти (ПУ і ПММА), автори одержали при *in situ* одночасному способі формування ВПС зразки, мутні зі значним фазовим розподілом, а при *in situ* послідовному способі формування зразки ВПС були прозорі без значного фазового поділу.

При варіюванні співвідношення та послідовності утворення компонентів потрібних гібридних ВПС на основі сітчастого ПУ, ПММА та неорганічного компонента (SiO_2), одержаного з тетраетоксисилану через золь-гель-синтезу *in situ*, авторами [8, 9] було одержано високопрозорі гібридні матеріали завдяки послідовності утворення ПУ- і SiO_2 -складових ВПС; при цьому мікрофазовий поділ відбувається на нанорівні. Неорганічна фаза в потрібних ВПС сприяє поліпшенню механічних і термічних властивостей.

В роботі [10] було вивчено кінетику утворення гідроксиетилметакрилату (ГЕМА), наповненого наночастинками SiO_2 з щепленими метакрилатними групами при радикальній фото- та термічній полімеризації. Введення функціоналізованих наночастинок SiO_2 уповільнює швидкість утворення наповнених систем при термічній полімеризації, у той час як при використанні фотополімеризації даної системи спостерігався протилежний ефект [11]. Автори це пов'язують з високою швидкістю ініціювання під дією УФ-випромінення, що і приводить до підвищення швидкості фотополімеризації. При термічній полімеризації екрановані радикали не здатні ініціювати щеплені метакрилатні групи на наночастинках SiO_2 , що позначається на пружні модулі зсуву G' .

Трабелсі та ін. [12] синтезували ГЕМА-модифіковані Ті-кластери, які потім були інкорпоровані у дві різні полімерні матриці: диметакрилатну (1), що утворює частково гетерогенну сітку з високим ступенем зшивання, і поліГЕМА (2), що утворює незшити матрицю. За даними рентгеноструктурної аналізи та трансмісійної електронної мікроскопії встановлено, що рівномірний розподіл неорганічної фази досягається при низькому вмісті Ті-кластерів (2,5 мас.%). Зі збільшенням вмісту Титану в диметакрилатній матриці розміри кластерних агрегатів значно зростають (180 нм); при цьому розподіл за розмірами стає більш полідисперсним. Разом із тим підвищення вмісту Ті-кластерів (19,2 мас.%) у матриці поліГЕМА приводить до формування компактних, практично однорідно розподілених агрегатів з розмірами у ~ 50 нм. Автори пов'язують таке з тим, що кінетика утворення та ступінь зшивання у обох матрицях дуже різні, що впливає на агрегацію процесу. При цьому взаємодії між матрицею та Ті-кластерами також різні; поліГЕМА-матриця більш сумісна із нанокластерами, що і приводить до ліпшого розсіювання та менших розмірів для агрегатів. Метода ДМА показала значне посилення диметакрилатної матриці при включенні в неї модифікованих титанових кластерів. При вмісті 2,5 мас.% Ті-кластерів модуль пружності (E') зростає в 2,5 рази у склоподібному стані та в 3 рази у високоеластичному стані, хоча температура склування (T_g) зростає всього на 2°C , і така гібридна матриця зберігає високі демпферні властивості [12].

В роботах [13, 14] методом малокутового розсіювання рентгенівських променів показано, що синтезовані титановмісні ВПС, незалежно від способу утворення титановмісної складової ВПС, мають області гетерогенності нанорозмірного типу, а розмір областей гетерогенності (l_p) в об'ємі досліджуваних полімерів близький ($l_p \approx 11,0 \pm 1,5$ нм).

Метою даної роботи є синтез титановмісних ВПС і встановлення впливу кінетичних параметрів реакції утворення титановмісної складової ВПС і способу їх одержання з мікрофазовою структурою, в'язкопружними та теплофізичними властивостями.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Синтезовано ВПС на основі сітчастого поліуретану (ПУ), полігідроксіетилметакрилату (ПГЕМА) та два ряди титановмісних ВПС (Ti-ВПС), що містять титановмісний кополімер (Ti-КП) та політитаноксид $((-\text{TiO}_2-)_n)$, синтезований у середовищі 2-гідроксиетилметакрилату (ГЕМА).

Одночасно вихідну ВПС одержували поліконденсацією уретанової складової та радикальною полімеризацією ГЕМА. Уретанову складову для ВПС було одержано у дві стадії. На першій стадії синтезували макродіізоціанат (МДІ) при взаємодії 2,4-2,6-толуїлендіізоціанату (ТДІ) та поліоксипропіленгліколю М 1000 (ПОПГ) за співвідношення $\text{NCO}/\text{OH} = 2/1$. На другій стадії до МДІ (3 моль) додавали зшивальний агент ТМП при мольному співвідношенні $\text{МДІ}/\text{ТМП} = 3/2$. Реакцію проводили за температури у 70°C та інтенсивного перемішування протягом 15–20 хв. Для одержання ВПС у реакційну уретанову суміш додавали ГЕМА з попередньо розчиненим у ньому ініціатором радикальної полімеризації 2,2-азо-біс-ізобутиронітрилом (АІБН), концентрація якого становила 0,025 моль/л, перемішували протягом 5 хв. і заливали у герметичні форми з подальшою полімеризацією за 65°C (10 годин) і 100°C (2,5 години).

Перший ряд Ti-ВПС₁ одержували на основі того ж сітчастого поліуретану (ПУ) та титановмісного кополімеру (Ti-КМ) на основі ГЕМА й ізопропоксиду титану $(\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4)$ при мольному співвідношенні $\text{ГЕМА}/\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 = 16/1, 12/1, 8/1, 4/1$. Для одержання Ti-ВПС₁ у реакційну уретанову суміш додавали титановмісний комономер з ініціатором радикальної полімеризації АІБН, концентрація якого становила 0,025 моль/л. Реакційну суміш заливали в герметичні форми та полімеризували за температури у 65°C (20 годин) і 100°C (3 години). Співвідношення ПУ/ПГЕМА у вихідних ВПС і Ti-ВПС₁ становило 30/70 мас. %.

Другий ряд Ti-ВПС₂ одержували на основі того ж ПУ, полігідроксіетилметакрилату (ПГЕМА) та політитаноксиду, сформованого

золь-гель-синтезою у середовищі ГЕМА. Синтезу політитаноксиду здійснювали за маршрутом гідролітичної поліконденсації $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ за наявності гідрохлоридної кислоти в середовищі вихідного компонента ВПС — ГЕМА. Мольне співвідношення ГЕМА/ $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ становило 16/1, 12/1 і 8/1. Гідролізу $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ здійснювали з розрахунку $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль. Реакційна суміш інтенсивно перемішувалася протягом 3 годин з подальшим формуванням політитаноксиду протягом 48 годин. Зрештою були одержані прозорі рідкі системи помаранчевого кольору, які вакуумували за температури у 40°C і залишкового тиску у 10 мм рт.ст. для видалення побічних продуктів реакцій гідролізи-конденсації — води та ізопропілового спирту.

Для формування Ti -ВПС₂ до уретанової складової був доданий ГЕМА, що містить політитаноксид з попередньо розчиненим у ньому ініціатором радикальної полімеризації АІБН з концентрацією у 0,025 моль/л. Реакційну суміш заливали у герметичні форми з подальшою полімеризацією за температури у 65°C (20 годин) і 100°C (3 години). Співвідношення ПУ/ПГЕМА у Ti -ВПС₂ також становило 30/70 мас. %.

Кінетику полімеризації ГЕМА-компонента, Ti -КМ і гібридних ГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ у складі ВПС і Ti -ВПС вивчали за температури у 65°C на диференційному калориметрі ДАК-1-1А. При вивченні кінетики утворення як вихідного, так і титановмісного ПУ виявлено, що Ti -КМ і $(-\text{TiO}_2-)_n$ значною мірою каталізують реакцію уретаноутворення. Тому процес полімеризації титановмісного ГЕМА відбувався *in situ* в середовищі уретанової складової з високим ступенем конверсії NCO -груп ($\alpha = 0,6-0,7$). Таким чином, було можливо дослідити цією методою тільки кінетику утворення ПГЕМА-складової у складі Ti -ВПС.

З одержаних кінетичних даних утворення ПГЕМА у складі ВПС, Ti -КП у складі Ti -ВПС₁ і гібридних ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ у складі Ti -ВПС₂ визначали наступні кінетичні параметри: конверсію мономера в момент початку автопришвидщення (α_a), час початку автопришвидщення (τ_a), час максимуму приведеної швидкості утворення (τ_{max}) та максимальне значення приведеної швидкості утворення (W_{max}) ПГЕМА, Ti -КП, гібридних ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$, яке визначали із залежності приведеної швидкості утворення $W_{\text{пр}}$ ($V/[M]$) від часу (τ). Приведена швидкість утворення є відношенням швидкості полімеризації в певний проміжок часу до кількості речовини, що не прореагувала у заданий час. Кінетичні параметри представлено в табл. 1.

В'язкопружні властивості ВПС та Ti -ВПС досліджували методом динамічної механічної аналізи (ДМА), використовуючи динамічний механічний аналізатор DMA Q800 (TA Instruments, США). Вимірювання тангенса механічних втрат ($\tan\delta$) та динамічного мо-

ТАБЛИЦЯ 1. Кінетичні параметри утворення ПГЕМА у складі ВПС, Ti-КП у складі Ti-ВПС₁ і гібридних ПГЕМА/(-TiO₂)_n у складі Ti-ВПС₂.¹

Зразок	ГЕМА/Ti(OPr ⁱ) ₄ , моль	Ti(OPr ⁱ)/H ₂ O, моль	ПУ/ПГЕМА/ /(-TiO ₂ -), мас. %	α_a	τ_a , хв.	$W_{\max} \cdot 10^2$, хв. ⁻¹	$\tau_{\max}$, хв.
ВПС	—	—	30/70/0	0,041	22	27,0	29
Ti-ВПС ₁ -1	16/1	—	29,3/68,3/2,4	0,115	88	1,2	96
Ti-ВПС ₁ -2	12/1	—	—	—	—	—	—
Ti-ВПС ₁ -3	8/1	—	28,6/66,8/4,6	0,063	79	0,8	105
Ti-ВПС ₁ -4	4/1	—	27,7/64,3/8,0	0,040	55	0,6	59
Ti-ВПС ₂ -1	16/1	1/2	29,3/68,3/2,4	0,012	23	0,7	49
Ti-ВПС ₂ -2	12/1	1/2	29,0/67,7/3,3	0,010	30	0,5	52
Ti-ВПС ₂ -3	8/1	1/2	28,6/66,8/4,6	0,009	32	0,3	55

дуля пружности (E') проводили в режимі розтягу за частоти вимушених синусоїдальних коливань у 10 Гц в діапазоні температур від -70 до 250°C зі швидкістю нагрівання у 2 град/хв. Температуру склування (T_g) визначали за розташуванням максимуму на температурній залежності $\tan\delta$. Розміри досліджуваних зразків становили 50×4×0,8 мм.

Для розрахунку молекулярної маси відрізків ланцюгів між вузлами зшивання (M_c) використовували рівняння:

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E_\infty}, \quad (1)$$

де ρ — густина полімеру, R — універсальна газова стала, T — значення абсолютної температури, E_∞ — значення рівноважного модуля пружности в області плато вискоеластичности. Значення E_∞ визначали з температурних залежностей динамічного модуля пружности.

Теплофізичні властивості ВПС і Ti-ВПС досліджували методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) з використанням калориметра TA Instruments Q100 в атмосфері азоту в температурному інтервалі від -50 до 150°C зі швидкістю нагріву у 20 град/хв. Зразки масою $0,01 \pm 0,015$ г поміщали в алюмінієві капсули, які потім герметично закривали. Для досліджених зразків було використано режим сканування «нагрів-охолодження». Середина ендотермічного переходу на кривій температурної залеж-

ности теплоємності (C_p) відповідала значенню T_c полімера.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Розглянемо особливості кінетики утворення титановмісного кополімеру у складі ВПС. Як показують експериментальні дані, введення $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ у Ti-VPS_1 складу ПУ/ПГЕМА 30/70 мас. % значно впливає на швидкість утворення Ti-KP . Приведена швидкість утворення Ti-KP у зразку Ti-VPS_1-1 із мінімальним вмістом фрагментів $(-\text{TiO}_2-)$ значно знижується щодо вихідної ВПС (табл. 1, рис. 1), а максимум приведеної швидкості утворення Ti-VPS_1-1 досягається значно пізніше щодо вихідної ВПС.

Зі збільшенням вмісту фрагментів $(-\text{TiO}_2-)$ у Ti-VPS_1 швидкість утворення Ti-KP знижується в ряду $\text{Ti-VPS}_1-1 > \text{Ti-VPS}_1-3 > \text{Ti-VPS}_1-4$ при зменшенні параметрів τ_a і α_a ; при цьому $\tau_{\max}$ змінюється немонотонно (табл. 1, рис. 1, б). Як видно, максимумами залежності $W_{\text{пр}}$ утворення від часу розширюються та зсуваються в більш пізню область щодо вихідного ПГЕМА, що вказує на пониження константи розпаду й ефективності ініціювання ініціатором зі збільшенням вмісту Ti -компонента.

Це, ймовірно, пов'язане як з утворенням більш густо зшитих систем за рахунок зшивання полімерних ланцюгів ПГЕМА ізопропоксидом титану, так і з можливим формуванням комплексних сполук за рахунок утворення донорно-акцепторних зв'язків між

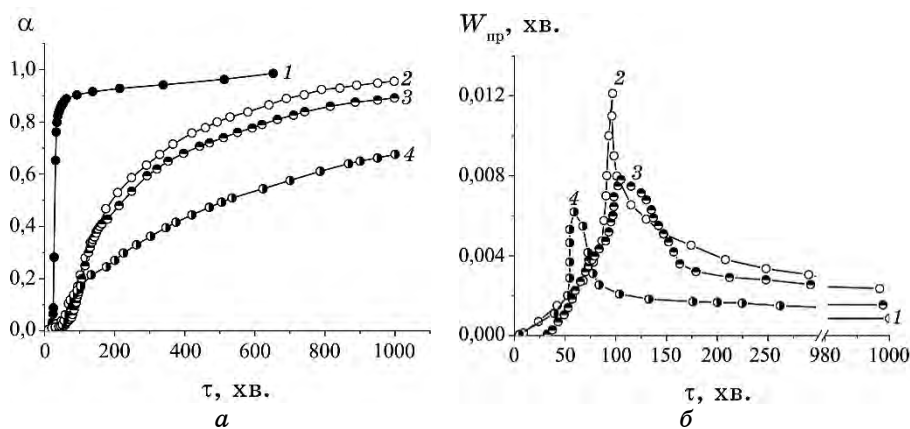


Рис. 1. Кінетичні криві утворення (а) та залежність приведеної швидкості утворення (б) ПГЕМА у вихідній ВПС та Ti-KP у складі Ti-VPS_1 при варіюванні співвідношення ГЕМА/ $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, моль: 1 — ВПС; 2 — Ti-VPS_1-1 ; 3 — Ti-VPS_1-3 ; 4 — Ti-VPS_1-4 . Склад Ti-VPS_1 наведено в табл. 1.²

атомом Ti та C=O-групою ГЕМА.

У в'язких середовищах істотне значення мають ефекти, пов'язані з високою густиною системи, які перешкоджають дифузійному розподілу радикальної пари, що приводить до регенерації молекул ініціатора, — так звані «клітинні» ефекти [15]. Тому всі ці чинники позначаються на пониженні константи розкладу й ефективності ініціювання.

Дослідження кінетики утворення ПГЕМА з політитаноксидом у складі Ti-ВПС₂ показало, що введення $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ВПС також впливає на швидкість утворення гібридних ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ при варіюванні вмісту політитаноксиду. Одержані експериментальні дані показують (табл. 1, рис. 2), що максимальне значення приведеної швидкості утворення ПГЕМА в зразку Ti-ВПС₂-1 із вмістом 2,4 мас.% $(-\text{TiO}_2-)_n$ значно нижче відносно як вихідної ВПС, так і зразка Ti-ВПС₁-1 (майже у 2 рази) з таким же вмістом Ti-компонента; при цьому час досягнення максимуму $W_{\text{пр}}$ утворення збільшується відносно вихідної ВПС та зменшується відносно Ti-ВПС₁. З підвищенням вмісту політитаноксиду у складі ВПС швидкість утворення ПГЕМА знижується в ряду Ti-ВПС₂-1 > Ti-ВПС₂-2 > Ti-ВПС₂-3, а також збільшується час досягнення максимуму $W_{\text{пр}}$ утворення ПГЕМА. Підвищення вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ у складі Ti-ВПС₂ майже не впливає на значення α_a , а час початку автопришвидшення збільшується в ряду Ti-ВПС₂-1 < Ti-ВПС₂-2 < Ti-ВПС₂-3.

Значне пониження швидкості утворення ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ у складі Ti-ВПС₂ як відносно ПГЕМА у вихідній ВПС, так і Ti-КП

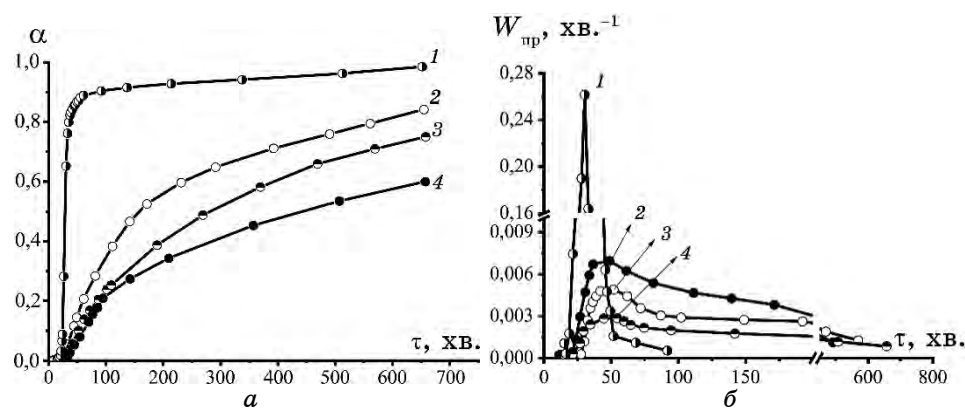
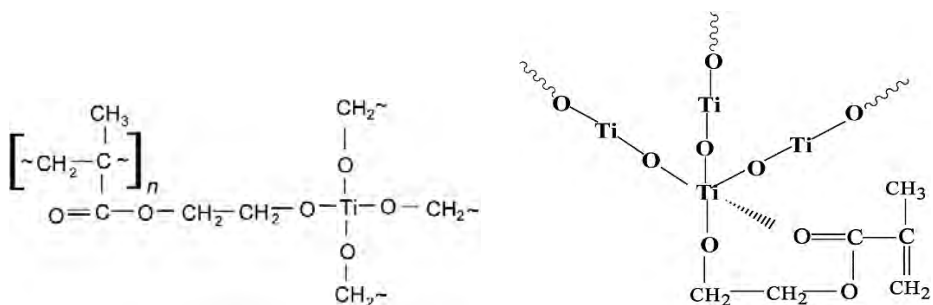


Рис. 2. Кінетичні криві утворення (а) та залежність приведеної швидкості утворення (б) ПГЕМА у вихідній ВПС і гібридних ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ у складі Ti-ВПС₂ при варіюванні співвідношення ГЕМА/Ti(O'Pr)₄, моль: 1 — ВПС; 2 — Ti-ВПС₂-1; 3 — Ti-ВПС₂-2; 4 — Ti-ВПС₂-3. Склад Ti-ВПС₂ наведено в табл. 1.³

у складі Ti-ВПС_1 , вірогідно, пов'язане з посиленням впливу ефекту «клітки» внаслідок прищеплення політитаноксиду до ГЕМА. В результаті утворення політитаноксид-оксоетилметакрилату знижується рухливість метакрилатних груп і збільшується екранування подвійних зв'язків атомами Ti , що ускладнює перебіг реакції радикальної полімеризації [10, 11]. За мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ формуються розгалужені об'ємні структури політитаноксиду, що і спричинює додаткові стеричні ускладнення при полімеризації ГЕМА. Ці чинники позначаються на пониженні константи розкладу й ефективності ініціювання.

Проведені дослідження уможливили заключити, що закономірності кінетики утворення Ti -вмісного кополімеру у складі Ti-ВПС_1 зберігаються при утворенні гібридних ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ у складі Ti-ВПС_2 , але відрізняються швидкістю утворення. Так, швидкість утворення ПГЕМА-складової за наявності політитаноксиду в 1,5–2 рази нижча в порівнянні з системою, коли $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ виступає як зшивач ПГЕМА. Відміна також полягає в структурній топології Ti -вмісної ПГЕМА-складової. Так, при формуванні Ti-ВПС_1 утворюється сітчастий ПГЕМА, в якому вузлами зшивки є фрагменти $(-\text{TiO}_2-)$; при цьому полімеризація Ti -комонмера відбувається швидше, але пізніше на відміну від Ti -вмісної ПГЕМА-складової в системах Ti-ВПС_2 (табл. 1), що уможливорює Ti-КМ повністю проникнути у структуру ПУ, яка формується, та швидко заполімеризуватися при утворенні Ti -вмісної ПГЕМА-фази. Вірогідно, при цьому утворення ПУ-фази блокується. При утворенні ПГЕМА за наявності політитаноксиду, який частково прищеплений до ГЕМА спостерігається інша картина. ГЕМА за наявності політитаноксиду розгалуженої об'ємної структури має більш в'язку консистенцію, ніж Ti-КМ , що, вірогідно, унеможливорює повністю проникати у структуру ПУ, яка формується; при цьому полімеризація ГЕМА починається раніше та відбувається у 1,5–2 рази повільніше, ніж для системи Ti-ВПС_1 (табл. 1), що уможливорює утворити як ПГЕМА-фазу, так і ПУ-фазу,



Титановмісний кополімер

Політитаноксид-оксоетилметакрилату

формування якої не блокується. Ці кінетичні чинники мають позначитися на в'язкопружних і теплофізичних властивостях досліджених полімерних систем.

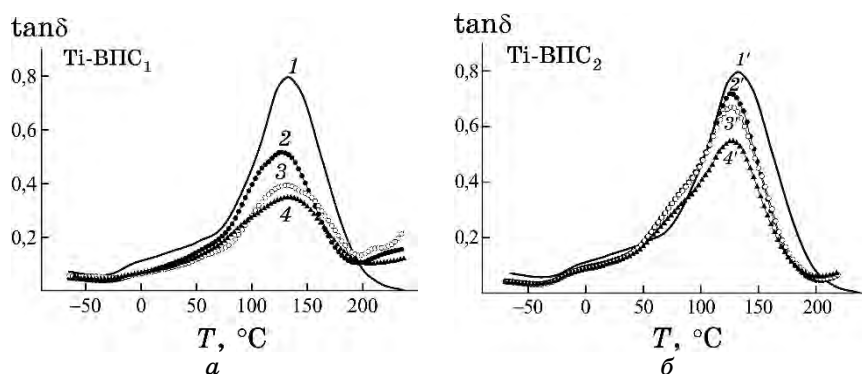
Динамічна механічна аналіза є однією з найпоширеніших метод одержання кореляції між структурою та властивостями полімерних матеріалів [16, 17]. Як показано на рис. 3, для вихідної ВПС спостерігається релаксаційний перехід, який відповідає ПГЕМА-складовій, а підвищення $\tan\delta$ у вигляді плеча поблизу температури -5°C свідчить про наявність ПУ-фази в полімерній системі (крива 1). Для Ti-ВПС₂ інтенсивність механічних втрат в області релаксаційного переходу для ПУ-складової майже не змінюється в порівнянні з вихідною ВПС, в той час як для Ti-ВПС₁ перехід для ПУ-фази практично не ідентифікується на температурних залежностях $\tan\delta$. Це свідчить про те, що сегментальна рухливість ПУ-складової є більш обмеженою, коли Ti-вмісним компонентом у Ti-ВПС є Ti-КП, аніж у випадку формування гібридних сіток ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$. Це також підтверджує припущення, яких було зроблено за результатами кінетичних досліджень, про ймовірне блокування утворення ПУ-фази при формуванні Ti-ВПС₁ в результаті більш швидкої полімеризації Ti-КП та його повного проникнення в структуру ПУ в процесі формування ПУ-фази.

Виявлено, що введення Ti-компонента зменшує T_g , що відповідає фазі ПГЕМА як для Ti-ВПС₁-1, так і для Ti-ВПС₂-1 (табл. 2), що може свідчити про збільшення міжфазової взаємодії між компонентами при формуванні органо-неорганічної системи. Однак із підвищенням вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ (при зменшенні співвідношення ГЕМА/ $\text{Ti}(\text{OPr})_4$) для Ti-ВПС₁ значення T_g для ПГЕМА-складової поступово зростає, чого не спостерігається для Ti-ВПС₂.

В той же час при збільшенні вмісту політитаноксиду спостерігається значне зменшення висоти максимуму $\tan\delta$ для ПГЕМА-фази як для Ti-ВПС₁, так і для Ti-ВПС₂ (рис. 3). Пониження $\tan\delta_{\text{max}}$ є наслідком блокування рухливості значної частки полімерних сегментів (релаксаторів), які беруть участь у релаксаційному переході. Для гібридних наноструктурованих систем зниження інтенсивності релаксаційного максимуму при підвищенні вмісту неорганічного компонента зазвичай пов'язують із утворенням густої неорганічної сітки, що перешкоджає сегментальній рухливості полімерних ланцюгів [12, 18, 19]. З рисунку 3 видно, що для Ti-ВПС₁ спостерігається більш значне пониження $\tan\delta_{\text{max}}$ (криві 1–4), ніж для Ti-ВПС₂ (криві 1'–4'), а при однаковому вмісті $(-\text{TiO}_2-)_n$ значення $\tan\delta_{\text{max}}$ для Ti-ВПС₁ є набагато нижчими, ніж для Ti-ВПС₂ (табл. 2). Це може вказувати на те, що у випадку формування органо-неорганічної ВПС на основі ПУ та Ti-кополімеру утворюється більш густо зшита система, ніж у випадку формування Ti-ВПС₂.

ТАБЛИЦЯ 2. В'язкопружні характеристики ВПС і Ti-ВПС.⁴

Зразок	ПГЕМА-фаза		E_{∞} , МПа	M_c
	T_g , °C	$\tan\delta_{\max}$		
ВПС	132	0,791	3,38	3700
Ti-ВПС ₁ -1	125	0,511	12,6	990
Ti-ВПС ₁ -2	130	0,394	21,2	600
Ti-ВПС ₁ -3	132	0,351	32,5	380
Ti-ВПС ₂ -1	126	0,72	5,4	2600
Ti-ВПС ₂ -2	126	0,67	6,5	2130
Ti-ВПС ₂ -3	126	0,54	13,2	1070

Рис. 3. Температурні залежності механічних втрат $\tan\delta$ для вихідної ВПС (1), Ti-ВПС₁ (2–4) та Ti-ВПС₂ (2'–4') з вмістом ($-\text{TiO}_2-$) у 2,4 (2, 2'), 3,3 (3, 3') і 4,6 мас. % (4, 4').⁵

На утворення більш щільної структури сітки в Ti-ВПС₁ у порівнянні з Ti-ВПС₂ вказують також показники модуля пружності в області плато вискоеластичності E_{∞} та розраховані значення M_c (рис. 4, табл. 2). Присутність Ti-компонента приводить до зростання ефективної густини сітки для обох типів Ti-ВПС у порівнянні з вихідною ВПС, про що свідчить істотне зменшення значень M_c , яке також значно понижується при зростанні вмісту політитаноксиду. Однак для Ti-ВПС₁ значення M_c майже в 2,5–3 рази нижчі за значення M_c для Ti-ВПС₂.

Результати, одержані методом ДСК, показують, що вихідна ВПС має двофазну структуру, про що свідчить наявність двох стрибків теплоємності (ΔC_p) на температурній залежності $C_p = f(T)$, за якими визначали температуру склування складових — ПУ (T_{c1}) і ПГЕМА (T_{c2}) (табл. 3).

Теплофізичні дослідження показали, що кінетика утворення

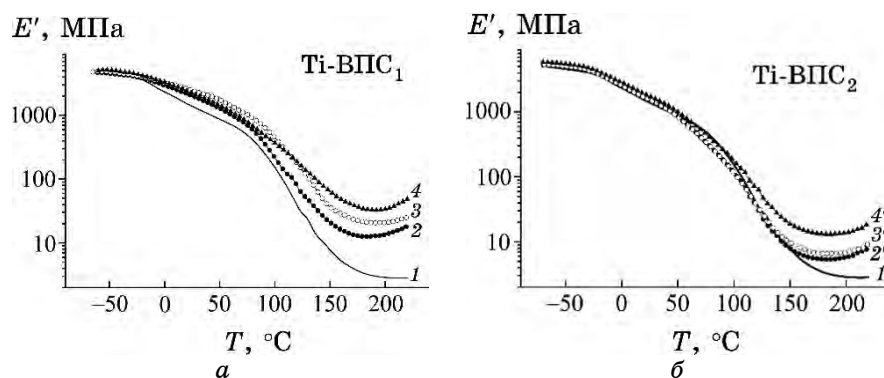


Рис. 4. Температурні залежності модуля пружності E' для вихідної ВПС (1), Ti-VPC₁ (2–4) та Ti-VPC₂ (2'–4') із вмістом ($-\text{TiO}_2-$) у 2,4 (2, 2'), 3,3 (3, 3') і 4,6 мас.% (4, 4').⁶

ТАБЛИЦЯ 3. Теплофізичні характеристики ВПС і Ti-VPC.⁷

Зразок	$T_{g1}, ^\circ\text{C}$	$T_{g2}, ^\circ\text{C}$	ΔC_{p1}	ΔC_{p2}
ВПС	-23,0	73,7	0,27	0,34
Ti-VPC ₁ -1	—	79,6	—	0,29
Ti-VPC ₁ -2	—	82,4	—	0,28
Ti-VPC ₁ -3	—	85,8	—	0,25
Ti-VPC ₁ -4	—	100,2	—	0,12
Ti-VPC ₂ -1	-13,8	75,1	0,21	0,19
Ti-VPC ₂ -2	-14,3	75,5	0,20	0,22
Ti-VPC ₂ -3	-14,6	75,1	0,23	0,19

Ti-компонента у складі ВПС по різному впливає на структуру Ti-VPC. Фазовий перехід ПУ-складової для зразка Ti-VPC₁-1 не ідентифікується, та система характеризується однією T_g , яка відповідає складовій ПГЕМА (на відміну від зразка Ti-VPC₂, що визначається двома температурами склування відповідно для кожної з фаз; табл. 3).

Для ряду Ti-VPC₁ при збільшенні вмісту фрагментів ($-\text{TiO}_2-$) із 2,4 до 8,0 мас.% підвищується T_{g2} з 79,6 до 100,2°C; при цьому логічно зменшується величина скачка теплоємності з 0,29 до 0,12 Дж/г°C (табл. 3), що вказує на формування більш цупкої структури.

Полімерні системи другого ряду Ti-VPC₂, як і вихідна ВПС, мають двофазну структуру, на що вказує наявність двох релаксаційних переходів на температурній залежності $C_p = f(T)$. Введення політитаноксиду у вихідну ВПС підвищує T_{g1} ПУ-фази, а T_{g2}

ПГЕМА-фази практично не змінюється (табл. 3). З підвищенням вмісту політитаноксиду значення інкремента теплоємності для ПУ- та ПГЕМА-фаз дещо зменшуються відносно вихідної ВПС. Слід відмітити нелінійний характер зміни значень стрибка теплоємності фаз у Ti-VPS_2 при збільшенні Ti -компонента. Ймовірно, що політитаноксид сприяє не тільки збільшенню цупкості ПГЕМА-фази за рахунок часткового утворення політитаноксид-оксоетилметакрилату, а й, можливо, виступає як компатибілізатор, що приводить до відсутності підвищення значення T_{g2} ПГЕМА-складової та незначного збільшення цього параметру для ПУ-складової.

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, дослідження в'язкопружних і теплофізичних властивостей явно вказує на зв'язок кінетики утворення Ti -вмісного компонента з топологічною структурою Ti-VPS . Отже, у випадку формування Ti-VPS_1 швидка полімеризація Ti -комонмера приводить до утворення густо зшитого Ti -вмісного ПГЕМА та блокування утворення ПУ-фази, в той час як при формуванні Ti-VPS_2 набагато повільніша полімеризація ГЕМА за наявності політитаноксиду сприяє утворенню більш об'ємних структур із меншою густиною полімерної сітки. Метода ДСК уможливорює ідентифікувати утворення ПУ-фази в полімерних системах Ti-VPS_2 .

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. U. Schubert, *J. Mater. Chem.*, **15**: 3701 (2005); 10.1039/B504269K.
2. F. Wang, Z. Luo, S., Q. Qing, and R. Li, *J. Alloys and Compounds*, **486**: 521 (2009); 10.1016/j.jallcom.2009.06.195.
3. M. Xiong, Sh. Zhou, B. You, and G. Gu, *J. Polymer Science. B: Polymer Physics*, **42**: 3682 (2004); <https://doi.org/10.1002/polb.20218>.
4. Y. S. Lipatov and T. T. Alekseeva, *Phase-Separated Interpenetrating Polymer Networks*, *Adv. Polym. Sci.*, **208**: 1 (2007).
5. Y. S. Lipatov and T. T. Alekseeva, *IPNs Around the World Science and Engineering* (1997), p. 72.
6. Y. S. Lipatov, T. T. Alekseeva, V. F. Rosovitsky, and N. V. Babkina, *Polymer Networks Blends*, **4**, No. 1: 9 (1994).
7. S. R. Jin, J. M. Widmaier, and G. C. Meyer, *Polym. for Adv. Technol.* (Ed. M. Lewin) (New York: VCH: 1988).
8. G. Bonilla, M. Martinez, A. M. Mendoza, and J.-M. Widmaier, *Eur. Polym. J.*, **42**: 2977 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.07.011>.
9. J. M. Widmaier and G. Bonilla, *Polym. Adv. Technol.*, **17**: 634 (2006); <https://doi.org/10.1002/pat>.
10. H. Kaddami, J. F. Gerard, P. Hajji, and J. P. Pascault, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**: 2701 (1999); [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-)

- 4628(19990923)73:13<2701::AID-APP18>3.0.CO;2-F.
11. H. Kaddami, J. P. Pascault, and J. F. Gerard, *Polym. Eng. Sci.*, **44**: 1231 (2004); <https://doi.org/10.1002/pen.20118>.
 12. S. Trabelsi, A. Janke, R. Hassler, N. E. Zafeiropoulos, G. Fornasieri, S. Bocchini, L. Rozes, M. Stamm, J.F. Gerard, and C. Sanchez, *Macromolecules*, **38**: 6068 (2005); <https://doi.org/10.1021/ma0507239>.
 13. T. T. Alekseeva, Yu. P. Gomza, I. S. Martynyuk, V. V. Klepko, and S. D. Nesin, *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*, No. 9: 136 (2013) (in Russian); <https://doi.org/10.1021/ma0507239>.
 14. T. V. Tsebrienko, *Syntez, Struktura ta Vlastyivosti Vzayemopronykh Polimernykh Sitok, Shcho Mistyat Politytanoksyd, Otrymany Zol-Gel Metodom* [Synthesis, Structure and Properties of Interpenetrating Polymer Networks Containing Poly(Titanium Oxide) Obtained by Sol-Gel Method] (Thesis of Dissert. for Ph. D. Chem. Sci.) (Kyiv: Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S.U.: 2017) (in Ukrainian).
 15. G. P. Gladyshev and V. A. Popov, *Radikalnaya Polimerizatsiya pri Glubokikh Stepenyakh Prevrashcheniya* [Radical Polymerization at Deep Degrees of Transformation] (Moscow: Science: 1974) (in Russian).
 16. L. E. Nilsen, *Mechanical Properties of Polymers and Composites* (New York: Marcel Dekker: 1974), vol. 1.
 17. K. P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis. A Practical Introduction* (CRC Press-Taylor & Francis Group: 2008).
 18. S. Li, A. Shah, A. J. Hsieh, R. Haghighat, S. Praveen, I. Mukherjee, E. Wei, Z. Zhang, and Y. Wei, *Polymer*, **48**: 3982 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.05.025>.
 19. C.-S. Wu, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **92**: 1749 (2004); <https://doi.org/10.1002/app.20135>.

*Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
48, Kharkivske Shose,
UA-02160 Kyiv, Ukraine*

¹ **TABLE 1.** Kinetic parameters of formation PHEMA in IPN composition, Ti-CP in Ti-IPN₁, and hybrid PHEMA/(-TiO₂-)_n in Ti-IPN₂ compositions.

² **Fig. 1.** Kinetic curves of formation (α) and dependence of the reduced rate of formation (β) of PHEMA for initial IPNs and Ti-CP in Ti-IPN₁ compositions at various ratios HEMA/Ti(OⁱPr)₄, mole: 1—IPN; 2—Ti-IPN₁-1; 3—Ti-IPN₁-3; 4—Ti-IPN₁-4. Compositions of Ti-IPN₁ are given in Table 1.

³ **Fig. 2.** Kinetic curves of formation (α) and dependence of the reduced rate of formation (β) of PHEMA for initial IPNs and hybrid PHEMA/(-TiO₂-)_n in Ti-IPN₂ compositions at various ratios HEMA/Ti(OⁱPr)₄, mole: 1—IPN; 2—Ti-IPN₂-1; 3—Ti-IPN₂-2; 4—Ti-IPN₂-3. Compositions of Ti-IPN₂ are given in Table 1.

⁴ **TABLE 2.** Viscoelastic characteristics of IPN and Ti-IPNs.

⁵ **Fig. 3.** Temperature dependence of the mechanical loss $\tan\delta$ for initial IPN (1), Ti-IPN₁ (2–4) and Ti-IPN₂ (2'–4') with concentration of (-TiO₂-): 2.4 (2, 2'), 3.3 (3, 3') and 4.6 mas.% (4, 4').

⁶ **Fig. 4.** Temperature dependence of the storage modulus E' for initial IPN (1), Ti-IPN₁ (2–4) and Ti-IPN₂ (2'–4') with concentration of (-TiO₂-): 2.4 (2, 2'), 3.3 (3, 3') and 4.6 mas.% (4, 4').

⁷ **TABLE 3.** Thermal characteristics of IPN and Ti-IPNs.

PACS numbers: 81.05.ub, 89.30.A-, 89.60.-k, 92.40.kc, 92.40.qc, 92.60.Sz, 92.60.Zc

Аналіза й оцінка впливу наноматеріалів на навколишнє середовище

Л. Г. Кеуш¹, А. С. Коверя²

¹*Національна металургійна академія України,
просп. Гагаріна, 4,
49600 Дніпро, Україна*

²*Національний технічний університет «Дніпровська політехніка»,
просп. Д. Яворницького, 19,
49005 Дніпро, Україна*

Аналіза розвитку виробництва наноматеріалів у світі уможливорює віднести нанотехнології до галузі глобальної економіки, що продовжує стрімко розвиватися. В роботі проведено аналізу і виконано оцінку основних ризиків, що пов'язані з виробництвом і використанням наноматеріалів, зокрема досліджено поведінку, токсичність і вплив наноматеріалів на навколишнє середовище. Систематизовано шляхи потрапляння наноматеріалів у навколишнє середовище, описано поведінку наноматеріалів у різних середовищах, шляхи викидів, використання наноматеріалів у нафтогазовій промисловості. Розраховано викиди наноматеріалів у конкретних галузях і визначено чинники впливу на зміну їхніх властивостей і токсичність. Розроблено схему впливу наноматеріалів на навколишнє середовище та представлено схему поведінки наноматеріалів у різних середовищах: воді, ґрунті, повітрі. Розглянуто екологічні аспекти одержання та використання наноматеріалів у певних сферах життєдіяльності людини. Зроблено висновок про те, що біоутилізація наночастинок мікроорганізмами та рослинами може бути дієвим шляхом очищення навколишнього середовища, захисту живих організмів і дезактивації нановідходів. Використання результатів роботи уможливить підвищити рівень поводження з наноматеріалами, які є невід'ємною складовою розвитку наноіндустрії в Україні та руху до світового товариства в одній із найбільш потужних галузей економіки. Одержані комплексні результати можуть стати основою подальших досліджень з визначення впливу наноматеріалів на навколишнє середовище та здоров'я людини.

The analysis of the development of nanomaterial production in the world allows revealing nanotechnology as a sphere of the global economy, which continues to develop rapidly. Analysis and assessment of the main risks

associated with the production and application of nanomaterials, in particular studies of the behaviour, toxicity and the impact of nanomaterials on the environment are carried out. Due to the ever-increasing volume of production and application of nanomaterials, the ways' systematization of their entry into the environment is conducted. The scheme of nanomaterials' impact on the environment is developed. Additionally, the scheme of behaviour of nanomaterials on water, soil and air is presented. Environmental aspects of nanomaterials' obtaining and usage in certain spheres of human activity are considered. The sectors of the oil and gas industry, which apply nanomaterials, are systematized. In conclusion, the bioutilization of nanoparticles by microorganisms and plants can be effective for purifying the environment, protecting living organisms and decontamination of nanowires. The main of the nanomaterials' distribution in the environment is highlighted. The interdisciplinary results are obtained and can be the basis for further research on determining the impact of nanomaterials on the environment and human health. The implementation of the results can increase the level of handling of nanomaterials, which is an integral part of the development of the nanoindustry in Ukraine and the movement to the world community in one of the most powerful spheres of the rapidly evolving economy.

Анализ развития производства наноматериалов в мире позволяет отнести нанотехнологии к области глобальной экономики, которая продолжает стремительно развиваться. В работе выполнены анализ и оценка основных рисков, связанных с производством и использованием наноматериалов, в частности исследование поведения, токсичности и воздействия наноматериалов на окружающую среду. Систематизированы пути попадания наноматериалов в окружающую среду, описано поведение наноматериалов в разных средах, пути выбросов, использования в нефтегазовой промышленности. Рассчитаны выбросы наноматериалов в конкретных отраслях и определены факторы влияния на изменение их свойств и токсичность. Разработана схема влияния наноматериалов на окружающую среду и представлена схема поведения наноматериалов в различных средах: воде, почве, воздухе. Рассмотрены экологические аспекты получения и использования наноматериалов в определённых сферах жизнедеятельности человека. Сделан вывод о том, что биоутилизация наночастиц микроорганизмами и растениями может быть действенным путём очистки окружающей среды, защиты живых организмов и дезактивации наноотходов. Использование результатов работы позволит повысить уровень обращения с наноматериалами, которые являются неотъемлемой составляющей развития nanoиндустрии в Украине и движения к мировому сообществу в одной из самых мощных отраслей экономики. Полученные комплексные результаты могут стать основой дальнейших исследований по определению влияния наноматериалов на окружающую среду и здоровье человека.

Ключові слова: навколишнє середовище, наноматеріали, фуллерени, нанотрубки, наночастинки, життєвий цикл, викиди.

Key words: environment, nanomaterials, fullerenes, nanotubes, nanoparti-

cles, life cycle, emissions.

Ключевые слова: окружающая среда, наноматериалы, фуллерены, нанотрубки, наночастицы, жизненный цикл, выбросы.

(Отримано 18 вересня 2019 р; після доопрацювання — 24 вересня 2019 р.)

1. ВСТУП

Нанотехнології є галуззю глобального економічного значення, що швидко розвивається та включає розробку і виробництво нанорозмірних частинок, волокон, покриттів, які разом називаються наноматеріалами. Глобальний ринок наноматеріалів у 2015 р. оцінювався приблизно в 4,1 млрд. доларів США, і очікується, що до 2020 р. він сягне 11,3 млрд. доларів США при річному темпі зростання понад 22% у прогнозованому періоді 2017–2022 рр. Для європейського ринку наноматеріалів дохід у 2015 р. склав понад 2,5 млрд. доларів США, і очікується, що до 2022 р. він сягне 9,1 млрд. доларів США з річним зростанням 20,9% у період 2016–2022 рр.

Наноматеріали належать до матеріалів, що мають, принаймні, одну розмірність, яка менше, ніж 100 нанометрів [1]. Розмір частинок у нанодіапазоні є основною характеристикою, за якою їх можна віднести до наноматеріалів. Маючи унікальні властивості, вони використовуються для промислових і споживчих застосувань, а їхні різні типи знайшли своє місце в безлічі секторів: аграрному, енергетичному, аерокосмічному, косметичному, харчовому, медицині, будівництві, транспорті, електроніці тощо.

Подібно до інших хемічних речовин, наноматеріали повинні бути безпечними та не мати загроз для споживачів і навколишнього середовища. Будь-яка спроба оцінити ризик для людини або екосистеми від вироблених наноматеріалів, включаючи супутні наноматеріали, потребує розуміння, що таке наноматеріали і який потенціал впливу вони мають. Якщо оцінка ризику вказує на ймовірність несприятливих наслідків, необхідно уживати заходів з управління ризиками для захисту навколишнього середовища та здоров'я людей.

Ризики, що мають звичайні хемічні речовини, регулюються національними та міжнародними нормативними документами; проте наноматеріали, які характеризуються новими й унікальними властивостями, відрізняються від звичайних хемічних еквівалентів поведінкою та впливом на навколишнє середовище і можуть не підпадати під прийняті норми [2]. Тому мета роботи полягає у аналізі й оцінці основних ризиків, що пов'язані з виробництвом і використанням наноматеріалів, та їх впливу на на-

вколишнє середовище.

2. ТЕОРЕТИЧНА МЕТОДИКА

Зростання виробництва наноматеріалів та їхнє використання у споживчих і промислових продуктах призводить до збільшення несприятливих наслідків для людини та навколишнього середовища [3]. Більшість наноматеріалів, які є продуктами у великих обсягах або будуть присутні у значному обсязі на наноринку в найближчому майбутньому, складатимуться, зокрема, з таких основних матеріалів: сажа — 9,6 млн. т., діоксид кремнію (аморфний і кристалічний) — 1,5 млн. т., оксид алюмінію — 200000 т., титанат барію — 15000 т., діоксид титану — 10000 т., оксид церію — 10000 т., оксид цинку — 8000 т., вуглецеві нанотрубки та вуглецеві нановолокна — 100–3000 т., наночастинки срібла — 20 т. Концентрації речовин у навколишньому середовищі збільшуються в прямій залежності від їх використання у суспільстві, і тому слід очікувати збільшення впливу наноматеріалів на навколишнє середовище (поверхневі води, ґрунтові води, повітря та ґрунт) і людство.

Наноматеріали мають властивості, відмінні від звичайних забруднювачів ненанометрових розмірів; тому потрібен окремий підхід до оцінки їхніх властивостей і подальшого впливу [4–6].

У глобальному масштабі Організація економічного співробітництва та розвитку (Organisation for Economic Co-operation and Development—OECD) в рамках безпеки хемічних речовин розпочала в 2006 р. стратегічну програму, спрямовану на створення глобального форуму для обговорення впливу наноматеріалів, зокрема оцінки їх безпеки та ризиків, а також розвитку відповідальності в даній технології. Окрім цього, завданням створеної робочої групи з виробництва наноматеріалів WPMN (Working Party on Manufactured Nanomaterials) є сприяння міжнародному співробітництву з охорони здоров'я й екологічної безпеки вироблених наноматеріалів, створення відповідних метод і стратегій для забезпечення безпечного використання нанотехнологій [6].

Наприклад, певні типи наноматеріалів можуть повністю розчинятися у водних середовищах, залежно від екологічних умов, які, у свою чергу, можуть впливати на зміну властивостей наноматеріалів і на посилення їхньої токсичності. Для наночастинок срібла, які можуть потрапляти до прісної води, токсичність залежатиме від потенціалу внутрішньої токсичності та йонів, утворених шляхом окисного розчинення [7]. Токсикологічні ефекти [8] також можуть бути пов'язані зі зміною структури поверхні наноматеріалів, які можуть бути викликані видаленням або зміною покриття матеріалу. Зміна структури поверхні, напри-

клад, природніми та антропогенними хемічними речовинами, в навколишньому середовищі може призвести до підвищеної рухливості, біодоступності, агрегації (головним чином, до гідрофобних поверхонь), седиментації, розчинення та диспергування (головним чином, щодо гідрофільних поверхонь). Отже, може збільшуватися фактичний вплив і токсичність.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Велике збільшення обсягу виробництва та широке використання наноматеріалів може становити потенційну загрозу для навколишнього середовища та здоров'я людини. Наноматеріали відрізняються за походженням, розміром і здатні виявляти різні біологічні ефекти. Крім того, один і той самий об'ємний матеріал, але з різною кристалічною структурою, поверхневим покриттям або розміром, може чинити різний вплив. Наприклад, на токсичність вуглецевих нанотрубок (ВНТ) впливає рівень і вид агломерації.

Систематизація джерел потрапляння наноматеріалів у навколишнє середовище уможливорює виділити три основні шляхи: природний, випадковий і виробничий (табл. 1).

Наноматеріали за походженням поділяються на природні та антропогенні, включаючи процеси промислового виробництва та

ТАБЛИЦЯ 1. Основні джерела наноматеріалів у навколишньому середовищі.¹

Середовище	Природне походження	Випадкове походження	Синтезовані наночастинки
Повітря	виверження вулканів; гідротермічні системи; фізико-хемічне зношення порід та пил; біологічні процеси; УФ-деградація водних систем; ядерні процеси	процеси згорання; промислові викиди	виробничий процес
Вода	метал-сульфідні нанокластери; залізо; оксид мангану	осідання з атмосфери	викиди
Ґрунт	агрегати природних органічних речовин; матеріали біогенного походження	осідання з атмосфери; сорбція та транспортування з водних систем	викиди

спалення. Антропогенні джерела включають побічні викиди внаслідок людської та промислової діяльності; також останнім часом враховують випадкові викиди, викликані використанням і виробництвом наноматеріалів, залишки після використання матеріалів, що включають наночастинки, та навмисні викиди. Для оцінки ризиків, пов'язаних з виробництвом наноматеріалів, необхідно також оцінити їхню рухливість, біодоступність, взаємодію з іншими матеріалами та токсичність.

Виконану аналізу впливу наноматеріалів антропогенного та природного походження на навколишнє середовище схематично зображено на рис. 1.

Природні джерела наноматеріалів в атмосфері включають вулканічні виверження, лісові пожежі, фізичне та хемічне вивітрювання порід, осідання та різні біологічні процеси. Проте природний фон наноматеріалів в атмосфері надто низький у порівнянні з рівнем, викликаним процесами спалювання вугілля та біомаси, дизельними та бензиновими двигунами, а також нафтопереробкою, які протягом багатьох років сприяли утворенню матеріалів в атмосфері.

Прикладом слугують нафтові компанії, які витрачають все більше ресурсів на дослідження та розробку нанотехнологій як на підприємствах, так і в партнерстві з університетами. У 2008 р. було організовано енергетичний консорціум спільно з Schlum-

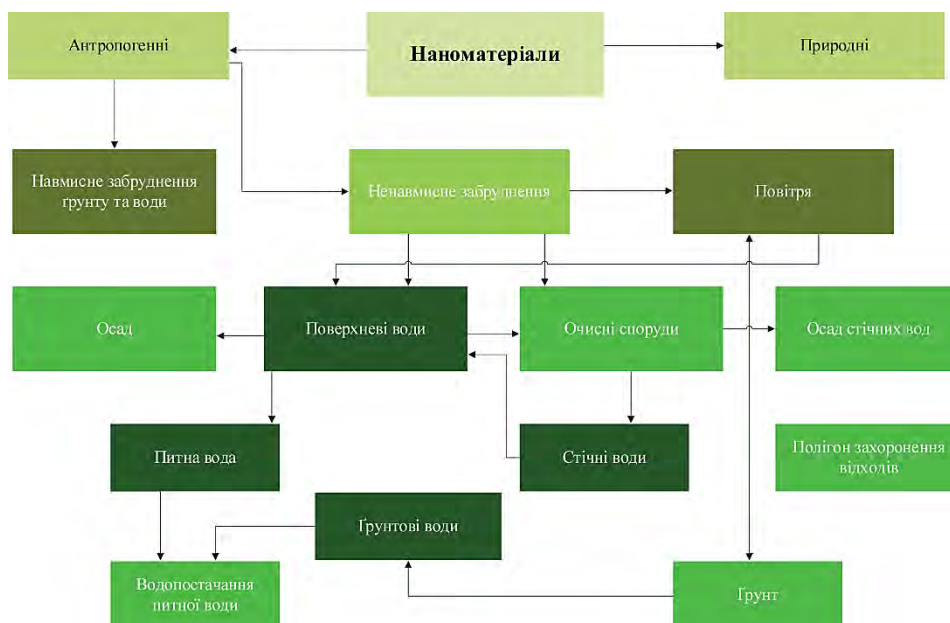


Рис. 1. Схема впливу наноматеріалів на навколишнє середовище.²

berger, TOTAL, Shell, British Petroleum тощо.

Метою співпраці є розробка та застосування нанотехнологій у нафтогазовій галузі. Також ExxonMobil, Chevron і Halliburton активно займаються дослідженням нанотехнологій на лабораторному рівні та в умовах нафтових родовищ.

Потенціал використання наноматеріалів або нанопродуктів сфокусований на шістьох секторах нафтогазової промисловості (рис. 2). Наприклад, наноматеріали відіграють багатфункціональну роль у процесах видобутку горючих копалин, особливо у складних та екстремальних середовищах, таких як високотемпературні глибокі свердловини. Для очистки стічних вод ефективно використовуються наномембрани. Завдяки високому співвідношенню й унікальним каталітичним властивостям наноматеріали, особливо металеві наночастинки, використовують як каталізатори у процесах переробки нафти [9].

Кількість побічних наночастинок в атмосфері внаслідок активності людини складає понад 36% від загальної концентрації всіх частинок. Прогноз на майбутні роки демонструє значне зростання використання наноматеріалів у різних галузях.

Фуллерени та вуглецеві нанотрубки (ВНТ) є прикладами наноматеріалів, які можуть бути присутніми в атмосфері як природньо, так і внаслідок розвитку нанотехнологій. Випадкові викиди фуллеренів можуть також виникати при спалюванні вугілля та вуглецевмісного газу. Неорганічні наночастинки можуть також



Рис. 2. Сектори нафтогазової промисловості, в яких використовують наноматеріали або нанопродукти.³

природньо утворюватися в атмосфері шляхом нуклеації. Окрім того, наночастинки в атмосфері є важливими проміжними сполуками при переході від молекул газової фази до аерозолів.

У водному середовищі природні наноматеріали містять різні форми колоїдів, наприклад, металосульфідні нанокластери з гідротермальних систем, а також гідратовані оксиди заліза та мангану. Їх невеликий розмір і велика площа поверхні на одиницю маси роблять їх важливими фазами для зв'язування з іншими органічними та неорганічними забруднювачами. Також важливими параметрами є висока поверхнева енергія та конформаційна поведінка.

ТАБЛИЦЯ 2. Поведінка наноматеріалів у різних середовищах.⁴

Вода	Ґрунт	Повітря
Повільне осідання	Наноматеріали демонструють повільну кінетику з урахуванням адсорбції з твердою фазою	Основні процеси: дифузія, агломерація, осідання
Стійкість колоїдних суспензій у воді, чутлива до концентрації йонів	Наноматеріали можуть легко сорбувати частинки ґрунтових осідань і можуть стати інертними та нерухомими (впливає їхній розмір, хемічний склад і характеристики поверхні)	Швидка агрегація наноматеріалів, що знаходяться в повітрі, в діпазоні розмірів від 0,1 мкм до 1 мкм із прогнозованим перебуванням в атмосфері 10–20 днів
Розчинення може привести до вивільнення йонних форм матеріалу і має значення для металевих наноматеріалів		
Можливі біотичні й абіотичні деградації та фотореакції		
Нерозчинні наноматеріали (наприклад БШНТ) можуть стабілізуватися у водних середовищах	Деякі наноматеріали можуть показати підвищену мобільність	
Наноматеріали здатні сорбувати з води до ґрунту частинки осідань		
Гумінова кислота може прикріпити наночастинки до своєї поверхні та транспортувати до мікрошарів поверхні моря		

Важливі аспекти поведінки наноматеріалів у навколишньому середовищі, які характеризуються значним впливом, включають рухливість (здатність переміщатися з одного місця до іншого), стабільність (як довго вони можуть знаходитися без перетворень) та перетворення (наприклад, агломерацію з іншими частинками, хемічними речовинами та/або поверхнями та здатність до деградації). Важливим є те, як їхні властивості можуть змінюватися під час цих процесів і впливати на окремі частини навколишнього середовища й екологію в цілому. Також важливим є вплив наноматеріалів, що зазнали реакцій перетворення, оскільки саме останні, видозмінені або просто «первинні» наноматеріали, визначають ризик для навколишнього середовища.

Аналізу типів поведінки наноматеріалів у різних природних середовищах наведено в табл. 2. Як видно, для води є характерною найбільша кількість варіантів поводження наноматеріалів, включаючи процеси стабілізації і деградації. У той час як у ґрунті можуть легко сорбуватися частинки осідань, у повітрі певні наночастинки схильні до швидкої агрегації, дифузії й осідання.

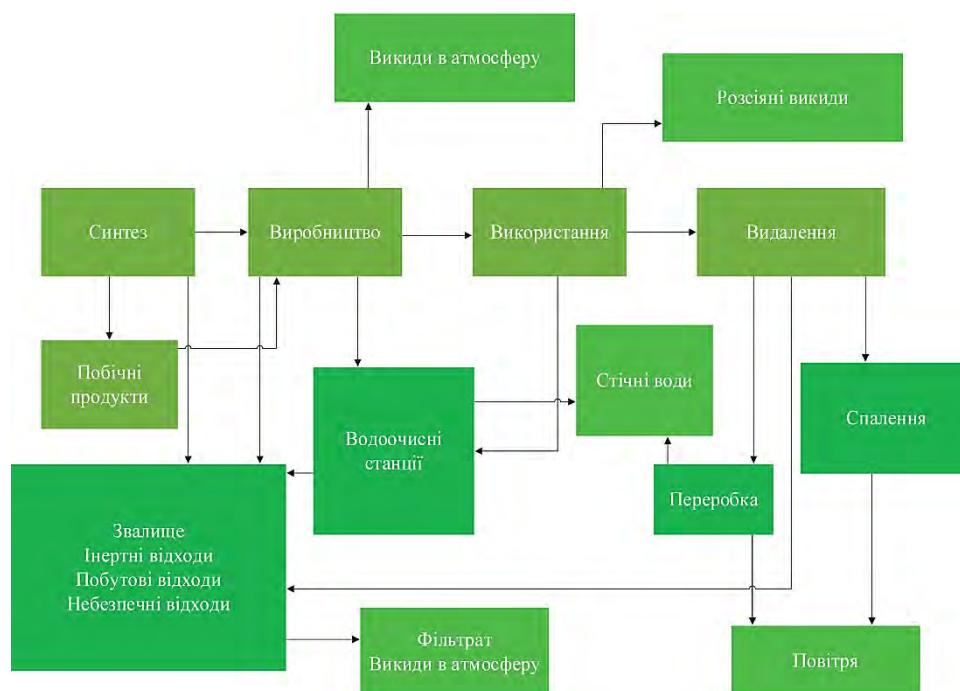
3.1. Шляхи викидів наноматеріалів

Як вже зазначалося вище, швидке збільшення обсягів виробництва наноматеріалів та їх широке застосування призводить до збільшення їх викидів, а також супутніх наночастинок у навколишнє середовище.

Аналізу стадій життєвого циклу наноматеріалів, під час якого вони можуть потрапити до навколишнього середовища, на будь-якому представленому етапі, схематично зображено на рис. 3. Схема показує етапи життєвого циклу продуктів, що містять наноматеріали: від синтезу конкретних наноматеріалів, їх введення у продукти, етапу використання продуктів до остаточного захоронення. Також на схемі показано різні способи поводження з відходами, включаючи спалення, звалища, очищення стічних вод і перероблення, а також викиди в повітря, з відпрацьованої стічної води та з полігонів.

Джерелами викидів наноматеріалів є промислові викиди в повітря, воду та ґрунт, скидання стічних вод до поверхневих вод з міських очисних споруд, викиди в атмосферу з будівельних майданчиків, вилужнювання сміттєзвалищ у ґрунт і ґрунтові води, а також прямі викиди наноматеріалів у ґрунт і ґрунтові води.

Серед речовин, які потрапляють до атмосфери, містяться ненавмисно одержані наночастинки або ультрадрібні частинки. Різні джерела вносять 28% і 21% від загального обсягу викидів частинок розміром менше 10 μm та 0,1 μm відповідно і включають промислові процеси — 13% і 5%, виробництво електроенергії —

Рис. 3. Схема шляхів викидів наноматеріалів.⁵

6% і 4% і промислове спалювання — 9% і 12% [10].

Що стосується промислових викидів ультрадрібних частинок (менше 0,1 мкм) за типом виробництв, то ця частка для одержання тепла й електроенергії становить 17%, заліза та сталі — 17%, целюлози та паперу — 9%, нафтопереробки — 8%, продуктів харчування — 4%, металів і хемічних речовин — по 3%.

Іншими значними джерелами ультрадрібних частинок є різні будівельні роботи з використанням або руйнуванням цементних структур. Недавні тенденції включення вуглецевих нанотрубок і пластифікаторів (наприклад нанокремнезему, Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2) до бетонних сумішей для поліпшення оброблюваності, структури пор, теплової поведінки, міцності на стиск є додатковими джерелами викидів ультрадрібних частинок. Тобто, окрім викидів ультрадрібних частинок через руйнування звичайного бетону, наномодифікований бетон також може виділяти в повітря частинки під час будівництва, транспортування, зберігання чи то знесення.

Полігони з відходами можуть являти собою ще одне потенційне джерело викидів у ґрунт і воду шляхом вилужнювання. Ключовим джерелом наноматеріалів у звалищах є видалення наноп-

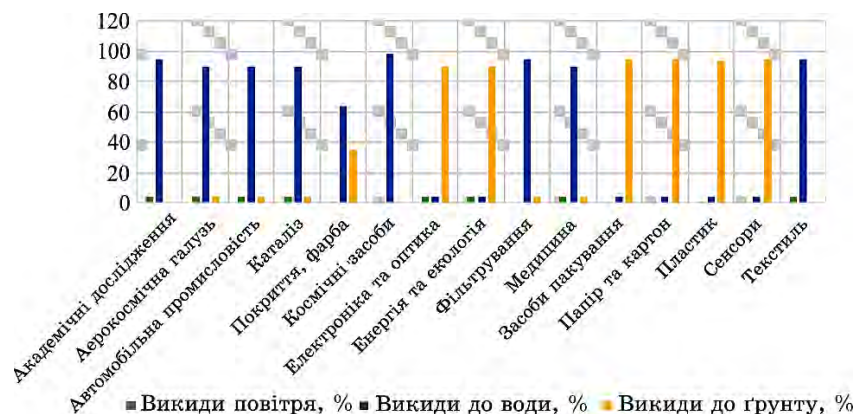


Рис. 4. Оцінка частки викидів наноматеріалів до повітря, води та ґрунту.⁶

родуктів споживачами в кінці їхнього життєвого циклу, їх подальше об'єднання з побутовими відходами та надходження цього потоку відходів до полігонів. Більше 50% вироблених наноматеріалів у кінцевому підсумку знаходяться на звалищах.

На рисунку 4 виконано оцінку викидів наноматеріалів до повітря, води та ґрунту. Наведені дані є загальними для всіх наноматеріалів у конкретних застосуваннях, оскільки практично відсутня інформація стосовно конкретизації видів наноматеріалів. Баланс наноматеріалів, які не виділяються під час виготовлення або використання, не враховувався (вважається відкинутим).

3.2. Поведінка та вплив наноматеріалів у воді

Саме у воді багато речовин здійснюють найзначніший вплив на навколишнє середовище. Наноматеріали, дисперговані у воді, поведуть себе відповідно до механізмів, що вивчаються колоїдною наукою. Колоїдні суспензії наноматеріалів є нестійкими, наприклад, при зіткненні частинки можуть наближатися одна до одної достатньо близько так, що Ван дер Ваальсові сили починають домінувати над електростатичними силами, які сприяють відштовхуванню.

Наноматеріали можуть агломеруватися та потім осідати через сили тяжіння; при цьому можна врахувати, що суспензії диспергованих наноматеріалів можуть бути стійкими лише у вузьких діапазонах чітко визначених умов навколишнього середовища.

Хоча багато наноматеріалів не є водорозчинними, вони, тим не менш, можуть розсіюватись у воді. Наприклад, незважаючи на гідрофобність фуллеренів C_{60} , було виявлено, що вони утворюють

негативно заряджені колоїди, які диспергують у воді, причому розмір агрегату залежить від рН води. У морській воді з високим значенням рН та йонною силою електричні подвійні шари колоїдних частинок набагато менші, ніж у прісній воді, що забезпечує ближчий контакт між ними, — це зазвичай приводить до збільшення агрегації.

Наноматеріали можуть піддаватися ряду процесів у воді, включаючи поділ на завислі частинки й осад, трансформацію через абіотичну та біологічну деградацію. Кінцева концентрація в навколишньому середовищі буде залежати від стабільності та швидкості деградації наноматеріалів і їх проміжних продуктів. Стабільність наноматеріалів у водному середовищі залежить від їхньої хемічної структури, а також від інших властивостей частинок (наприклад розміру та поверхневого покриття), а також від умов навколишнього середовища. Характеристика та прогнозування перетворень можуть бути надзвичайно складними, причому тип перетворень залежить від умов розчину (рН, окиснювально-відновного стану, вмісту органічної речовини, температури), навіть невеликі зміни приводять до різного поведіння. Окрім цього, багато динамічних перетворень майже не є зворотніми; тому те, з якої сировини були одержані наноматеріали, вплине на їхні властивості та поведіння у навколишньому середовищі. Отже, прогнозування поведінки наноматеріалів у водному середовищі вимагає інформації про властивості навколишнього середовища й умов формування наноматеріалів у відповідних часових масштабах.

Спорідненість наночастинок для різних поверхонь має значення для розуміння гетероагрегації на поверхні води, автоагрегації між наночастинками (наприклад агрегації між частинками одного й того самого виду) та спорідненості наночастинок до біотичних поверхонь, що, у свою чергу, може впливати на біодоступність і поглинання. Проте наночастинок можуть застосовуватися для безпосереднього очищення забруднених підземних вод, наприклад, із використанням нуль-валентних наночастинок заліза *nZVI* або *mZVI* [11, 12]. Застосування включає їх введення до проникних реактивних бар'єрів для оброблення струменів ґрунтових вод, а також рециркуляцію в зонах забруднених джерел. Крім того, водну суспензію *nZVI* можна безпосередньо вводити до підземної поверхні. Однак *nZVI* мають деякі основні обмеження, такі як недостатня реактивність для забезпечення ефективного відновлення, а також стійкість до агрегації, короткочасна та довготривала рухливість у системах водоносних горизонтів і довговічність у підземних умовах.

Слід зазначити, що вже є низка конкретних застосувань наноматеріалів в області очищення води, які можуть включати вве-

дення наноматеріалів у питну воду, в тому числі використання нанофільтрів, наноматеріалів як абсорбентів, фотокаталізаторів діоксиду титану.

3.3. Поводження наноматеріалів у ґрунті

Хоча дані свідчать про те, що викиди наноматеріалів, швидше за все, опиняться в осіданнях і ґрунті, дуже мало відомо, як наноматеріали поведуться саме в ґрунтах і осіданнях. Складові частини осідань і ґрунту зазвичай мають великі питомі площі поверхні (300–500 м²/г) і високий електрохімічний поверхневий заряд, який, ймовірно, змушує їх взаємодіяти із зарядженими частинками, такими як наноматеріали. Як і у випадку з водою, екологічні чинники, такі як рН та йонна сила, разом з фізико-хімічними властивостями наноматеріалів визначатимуть, чи можуть бути вони виведеними з ґрунтів.

Виконана аналіза дає змогу говорити про істотний брак даних стосовно оксидів металів і вуглецевих нанотрубок при вивченні їхньої поведінки у ґрунтах і осадженнях. Значна частина цих досліджень не може бути порівняна через використання наночастинок з різною функціональністю та різними експериментальними підходами. Проблема нестачі аналітичних інструментів для виявлення кількісної оцінки наноматеріалів у ґрунтових матрицях є ключовою.

3.4. Поведінка наноматеріалів у повітрі

Наночастинки, які присутні в повітрі, мають складну будову завдяки приєднанню хімічним фрагментам на поверхні, які, у свою чергу, змінюють реакційну здатність наночастинок. Двооксид титану, вуглець, кобальт, нікель і полістирол є прикладами наночастинок, які відповідають за респіраторну токсичність. Також токсичність наноматеріалів залежить від їхньої здатності генерувати вільні радикальні ушкодження біологічних молекул.

Є також основні проблеми, які ще потребують перевірки в поточних гіпотезах щодо поведінки, транспорту та долі повітряних частинок наномасштабних речовин. До них належать методи точної вибірки або відстеження наноматеріалів у повітряному відсіку, встановлення впливу різних морфологічних частинок — наночастинок та їх агломератів.

3.5. Токсикологічні властивості наноматеріалів

Останнім часом все більшого розповсюдження набувають методи

зміни властивостей різних продуктів через застосування наноматеріалів. Це уможливило одержувати матеріали з новими технологічними та споживчими характеристиками. Поряд з цим, залишається невизначеною міра токсикологічних властивостей цих продуктів.

З токсикологічної точки зору наноматеріали з поганою розчинністю в біологічних рідинах мають особливе значення, тому що вони зберігають свою наноструктуру після контакту з організмом людини. Наноматеріали, які введені в нерозчинну матрицю, мають незначну важливість, але можуть мати значний токсикологічний вплив, як тільки вони будуть «звільнені», наприклад за допомогою механічних сил.

Є ряд експериментальних досліджень щодо (еко)токсичності наноматеріалів, які показують різні результати та різні ефекти. Прикладом може слугувати зменшення довжини та маси тіла риби в результаті впливу агрегатів фуллеренів. Відомо, що срібні та мідні наночастинки є дуже (еко)токсичними. Є свідчення про те, що це, в першу чергу, пов'язане з вивільненням йонів, а не з самими частинками. Є також багато досліджень діоксиду титану й оксиду цинку, що показують різні результати, залежно від вивчених форм наночастинок.

У цілому є безліч невизначеностей, пов'язаних з моделюванням умов навколишнього середовища в експериментах (зазвичай набагато більш висока концентрація та більш короткочасний вплив, ніж у реальних умовах навколишнього середовища, перешкоди через розчинники, сильна залежність від форм наночастинок, поверхнєве оброблення та ін.). Є також відкриті питання щодо біоаккумуляції та довгострокового впливу.

Встановлено, що постійний вплив ВНТ може привести до підвищеного накопичення наноматеріалів, що в кінцевому підсумку призведе до небажаних наслідків для здоров'я людини. Зокрема, у разі респіраторного впливу наноматеріалів особливу увагу слід приділяти серцево-судинній системі. Ряд досліджень *in vivo* показав, що деякі наноматеріали можуть проникати до організму та досягати певних органів і тканин.

3.6. Шляхи дезактивації наночастинок

Звичайні способи зберігання можуть бути непридатними для нановідходів. Економічно виправданим способом дезактивації є відокремлення наночастинок, що складаються зі шляхетних металів. Це сприятиме впровадженню нових технологій, спрямованих на відокремлення наноматеріалів. З метою уникнення шкідливих викидів важких металів до навколишнього середовища були запропоновані спеціальні правила переробки, які досягаються за-

вдяки механічному відновленню деталей, виготовлених з елементів, таких як цинк і залізо. Також рекомендується застосовувати подібні протоколи до композитних нановідходів.

Переробка нанопродуктів вимагає сегрегації використаних нанопродуктів, розклад їх компонентів, а також можливе повторне використання та відновлення, що може бути досягнуто за допомогою хемічних або фізичних метод.

Загальновідомо, що деякі види рослин є гіперакумуляторами важких металів. Біоаккумуляція важких металів, радіонуклідів та інших ксенобіотиків рослинами та мікроорганізмами (наприклад біодеградація) є зручним способом відновлення забруднених ґрунтів, води та повітря. Біоутилізація наночастинок мікроорганізмами та рослинами може бути прекрасним шляхом очищення навколишнього середовища, захисту живих організмів і дезактивації нановідходів.

4. ВИСНОВКИ

Нанотехнології та наноматеріали кинули виклик екосистемі і, як наслідок, майбутньому людства. З одного боку, використання наноматеріалів і продуктів, що містять наноматеріали, знаходять все більше розповсюдження у сферах життєдіяльності людини, а з іншого — викликають додаткові ризики та збільшують вплив на навколишнє середовище.

Наноматеріали оточують нас і роблять непомітний для ока, але помітний для навколишнього середовища і здоров'я людини вплив. Одержані комплексні результати уможливають з'ясувати рівень поводження з наноматеріалами та стануть у нагоді при проведенні подальших досліджень з визначення впливу наноматеріалів на навколишнє середовище та здоров'я людини.

Одним із найбільш ефективних і, водночас, природніх способів захисту живих організмів, очищення навколишнього середовища та дезактивації нановідходів є біоутилізація наночастинок мікроорганізмами та рослинами за рахунок їхньої високої акумуляторної здатності.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. H. Rauscher, G. Roebben, A. Boix Sanfeliu et al., *Towards a Review of the EC Recommendation for a Definition of the Term 'Nanomaterial: JRC Science for Policy Report EUR 27240 EN, European Commission* (Luxembourg: Institute for Health and Consumer Protection–Joint Research Centre: 2015), Part 3; doi: 10.2788/770401.
2. H. Rauscher, K. Rasmussen, and B. Sokull-Klüttgen, *Chemie Ingenieur Technik*, **89**: 224 (2017); doi: 10.1002/cite.201600076.

3. World Health Organization. *Guidelines on Protecting Workers from Potential Risks of Manufactured Nanomaterials* (Geneva: World Health Organization: 2017).
4. R. Landsiedel, L. Ma-Hock, K. Wiench et al., *Journal of Nanoparticle Research*, **19**, No. 5: 171 (2017); doi: 10.1007/s11051-017-3850-6.
5. D. M. Mitrano and B. Nowack, *Nanotechnology*, **28**, No. 7: 072001 (2017); doi: 10.1088/1361-6528/28/7/072001.
6. K. Rasmussen, M. Gonzalez, P. Kearns et al., *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **74**: 147 (2016); doi: 10.1016/j.yrtph.2015.11.004.
7. M. Miseljcic and S. I. Olsen, *Journal of Nanoparticle Research*, **16**: 2427 (2014); doi: 10.1007/s11051-014-2427-x.
8. M. Chen, S. Zhou, Y. Zhu et al., *Chemosphere*, **206**: 255 (2018); doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.05.020.
9. B. Peng, J. Tang, J. Luo et al., *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **96**: 91 (2018). doi: 10.1002/cjce.23042.
10. L. Kieush, *The Environment and Nanomaterials* (Dnipro: LIRA: 2018), p. 112.
11. I. Corsia, M. Winther-Nielsen, R. Sethic et al., *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **154**: 237 (2018); doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.02.037.
12. S. Li, W. Wang, F. Liang et al., *Journal of Hazardous Materials. Part A*, **322**: 163 (2017); doi:10.1016/j.jhazmat.2016.01.032.

¹National Metallurgical Academy of Ukraine,
4, Gagarin Ave.,
UA-49600 Dnipro, Ukraine

²National Technical University 'Dnipro Polytechnic',
19, D. Yavornytskoho Ave.,
UA-49005 Dnipro, Ukraine

¹ **TABLE 1.** The main sources of nanomaterials in the environment.

² **Fig. 1.** Scheme of the impact of nanomaterials on the environment.

³ **Fig. 2.** Sectors of the oil and gas industry, in which nanomaterials or nanoproductions are used.

⁴ **TABLE 4.** Behaviour of nanomaterials in different environments.

⁵ **Fig. 3.** Scheme of nanomaterial emission pathways.

⁶ **Fig 4.** Estimation of the share of nanomaterial emissions to air, water and soil.

PACS numbers: 81.07.-b, 89.30.aj, 89.60.-k, 91.62.Jf, 92.20.jb, 92.40.kc, 92.40.qc

Композитная система на основе смеси нанокремнезёмов и бактерий для очистки воды от моторного масла

Н. Ю. Клименко, И. В. Сиора, Е. А. Новикова, Т. В. Крупская,
В. В. Туров

*Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17,
03164 Киев, Украина*

Целью работы было создание композитной системы для деструкции углеводородов моторного масла на основе смеси гидрофильного (А-300) и гидрофобного (АМ1-300) кремнезёмов и нескольких видов бактерий рода *Bacillus*, входящих в состав биопрепарата «Доктор Робик 106». Установлено, что минеральная составляющая композита активно способствует жизнедеятельности микроорганизмов, вероятно, за счёт повышения проницаемости клеточных мембран для питательных веществ и продуктов клеточного метаболизма. При этом адсорбция моторного масла на минеральном композите пропорциональна его количеству, а присутствие бактерий в составе композитной системы уменьшает его адсорбционную способность. По сравнению с чистой культурой биопрепарата утилизация моторного масла биокompозитом осуществляется значительно эффективнее. То есть разработанная система может быть рекомендована для практического применения.

Метою роботи було створення композитної системи для деструкції вуглеводнів моторної оливи на основі суміші гідрофільного (А-300) та гідрофобного (АМ1-300) кремнеземів і декількох видів бактерій роду *Bacillus*, що входять до складу біопрепарату «Доктор Робік 106». Встановлено, що мінеральна складова композиту активно сприяє життєдіяльності мікроорганізмів, ймовірно, за рахунок підвищення проникності клітинних мембран для поживних речовин і продуктів клітинного метаболізму. При цьому адсорбція моторної оливи на мінеральному композиті пропорційна його кількості, а присутність бактерій у складі композитної системи зменшує його адсорбційну здатність. Порівняно з чистою культурою біопрепарату утилізація моторної оливи біокompозитом здійснюється значно ефективніше. Тобто розроблена система може бути рекомендована для практичного застосування.

The purpose of the work is to create a composite system based on the mix-

ture of hydrophilic (A-300) and hydrophobic (AM1-300) silica, and *Bacillus* bacteria of several species as the components of the biopreparation 'Doctor Robic 106'. As determined, the mineral component of the composite system significantly intensifies the vital activity of microorganisms, probably, due to the higher penetration of cellular membranes for nutritive substances and cell metabolites. In such a case, adsorption of motor oil by the mineral composite is proportional to its quantity, and the presence of bacteria in the composite system reduces its adsorption capacity. As compared with the pure culture of the biopreparation, the process of purifying water from motor oil by the composite system is far more efficient. Due to this, the developed composite system may be recommended for practical use.

Ключевые слова: очистка воды, гидрофильный и гидрофобный кремнезёмы, композитная система, бактерии рода *Bacillus*, деструкция углеводородов, моторное масло.

Ключові слова: очистка води, гідрофільний і гідрофобний кремнезем, композитна система, бактерії роду *Bacillus*, деструкція вуглеводнів, моторне масло.

Key words: water purification, hydrophilic and hydrophobic silicas, composite system, bacteria of the *Bacillus* genus, destruction of hydrocarbons, motor oil.

(Получено 22 октября 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной проблемой многих стран мира является загрязнение окружающей среды токсичными, канцерогенными и мутагенными веществами антропогенного происхождения [1, 2]. Среди них одно из первых мест принадлежит нефти и нефтепродуктам (бензин, дизельное топливо, масла, смазки, мазут), способных образовывать токсичные соединения в воде и почве, которые затем могут попадать в человеческий организм, накапливаясь в рыбе и моллюсках или путём потребления загрязнённых подземных вод [3–5]. Известно [6], что в состав нефти входит около 57% алифатических и около 29% ароматических углеводородов, а также 14% других органических соединений, таких как смолы, меркаптаны, нафтеновые кислоты, асфальтены. При попадании в водную среду нефть и нефтепродукты быстро разделяются на агрегатные фракции в виде плёнок, растворённых и взвешенных форм, эмульсий, при этом доминирующей миграционной формой обычно является эмульгированная и растворённая нефть [3]. Отработанное моторное масло содержит металлы и тяжёлые полициклические ароматические уг-

леводороды, изоалканы, парафиновые, олефиновые, и ароматические соединения, а также соединения серы, азота, металлов и некоторых других веществ, которые могут способствовать возникновению ряда хронических заболеваний [5, 7, 8]. В экосистемах углеводороды трудно разлагаются и чрезвычайно устойчивы к таким факторам как температура, солнечная радиация, влажность и т.д. [3, 9].

Существует большое количество методов очистки воды от углеводородов: термический, механический, химический, микробиологический, физико-химический, биосорбционный, флотационно-кавитационный метод, очистка воды с помощью магнитов и магнитных наночастиц, озонирование воды, а также применение различных типов фильтрующих устройств [10]. Однако наиболее дешёвым, безопасным и перспективным является биоремедиация — процесс, направленный на возвращение загрязнённой окружающей среды в её естественное состояние, с использованием микроорганизмов, грибов, растений или их ферментов [9]. Основными критериями для подбора эффективных микроорганизмов является их непатогенность для человека и животных, высокая жизнеспособность, ферментативная активность, способность к окислению значительного количества углеводородов и устойчивость к неблагоприятным факторам внешней среды (колебания температуры, влажность, изменение pH среды, недостаточная концентрация биогенных элементов, доступность кислорода, засоленность и т.д.) [11, 12].

Так как микробиологическая очистка загрязнённых природных водоёмов происходит при свободном доступе кислорода, наиболее эффективными являются аэробные или факультативно-аэробные бактерии. Типичными микроорганизмами-нефтедеструкторами являются бактерии родов *Pseudomonas*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Rhodococcus*, *Acinetobacter* и др. [11, 13, 14]. Для повышения способности к биодеструкции клеток целесообразно иммобилизовать на сорбенте с целью удержания их в районе локального загрязнения, сохранения оптимальной концентрации, защиты от неблагоприятных факторов окружающей среды, что, в отличие от свободной культуры, увеличивает время активного использования клеток и позволяет сократить сроки восстановления природной среды с десятков лет до нескольких месяцев [15, 16]. Сорбенты для очистки воды от нефтепродуктов классифицируют на природные (торф, глина, уголь, песок, а также растительные остатки — опилки, солома, хлопок и др.), искусственные (вискоза, цеолиты, силикаты и т.д.) и синтетические волокна, пенополиуретан и др. [15, 17, 18]. По сравнению с указанными носителями нанокремнезем имеет ряд преимуществ [19, 20]. Ранее нами было смоделировано действие композитной системы на основе кремнезёмов и дрожжевых клеток,

что показало положительный результат в модельной системе при биодеструкции моторного масла [20].

На сегодняшний день существует дефицит биопрепаратов с микроорганизмами, иммобилизованными на минеральных сорбентах, используемых для очистки воды от нефтепродуктов в водной среде. Поэтому целью работы было создание биокомпонитной системы для деструкции углеводородов моторного масла на основе смеси гидрофильного (А-300) и гидрофобного (АМ1-300) кремнезёмов и нескольких видов бактерий рода *Bacillus*, которые являются одними из распространённых в природе и известны как активные деструкторы углеводородов нефтепродуктов в окружающей среде в широком диапазоне температур (от 4 до 28°C), а также входят в состав биотехнологических препаратов [21, 22].

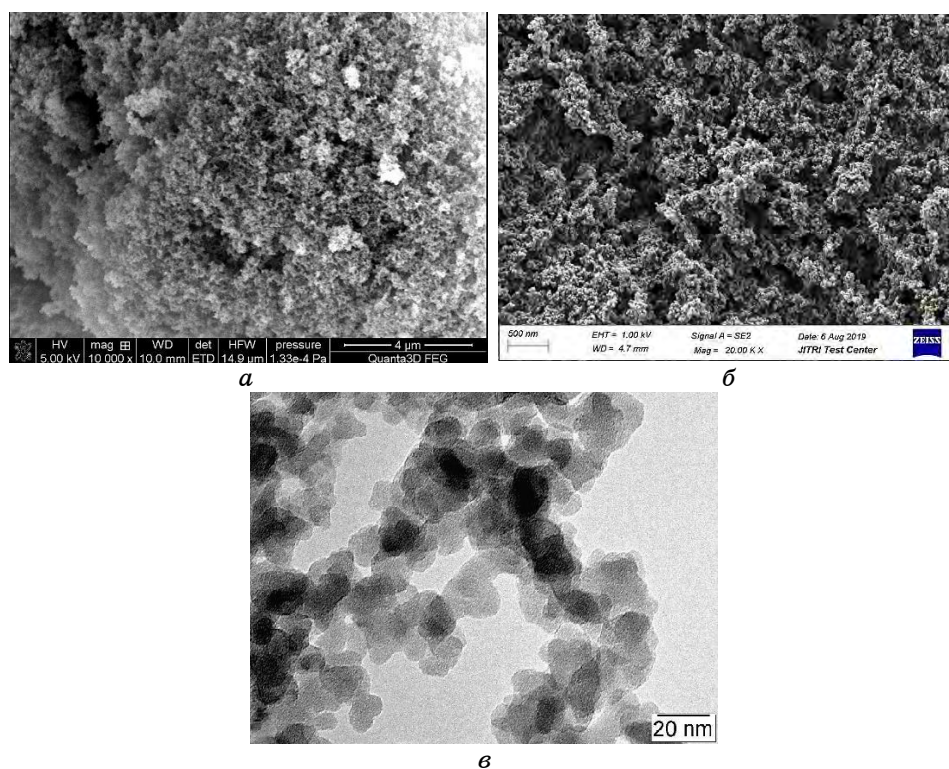


Рис. 1. СЕМ-микрофотографии гидрофильного (а) и гидрофобного (б) кремнезёмов; ТЭМ-микрофотографии смеси кремнезёмов (А-300/АМ1-300 при соотношении 50/50) (в).¹

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

В работе использовали гидрофильный (А-300) и гидрофобный (АМ1-300) кремнезёмы (удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}} \approx 275 \text{ м}^2/\text{г}$), произведённые Калушским опытно-экспериментальным заводом Института химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины (рис. 1); биопрепарат «Доктор Робик 106» (ООО «Робик Плюс», Украина), который содержит смесь нескольких видов бактерий рода *Bacillus*: *Bac. subtilis*, *Bac. macerans*, *Bac. amyloliquefaciens*, *Bac. pumilis*, *Bac. licheniformis*, *Bac. brevis*; моторное масло для двигателей ('Ремсо kuras', Литва).

Наноккомпозит создавали путём тщательного растирания смеси кремнезёмов и бактерий, которые при отсутствии благоприятной среды находятся в неактивном состоянии (см. табл.; образцы 1–3). Механическое растирание не повреждает спор *Bacillus*, поскольку они покрыты прочной оболочкой, устойчивой к внешним экстремальным факторам. Для приготовления исходной смеси кремнезёмов использовали соотношение А-300/АМ1-300 1/1, а для композитной системы — смесь кремнезёмов к клеткам — соотношения 1/0,5, 1/1 и 1/2. Для моделирования естественного процесса деградации углеводов в водной среде в стакан ёмкостью 250 мл добавляли воду (100 мл), моторное масло (3 мл) и композиты массой 2 г. Процесс разрушения моторного масла композитными системами оценивали относительно образцов, которые содержали углеводороды без кремнезёмов, только в присутствии бактерий (см. табл.; образцы 1К–3К) и контрольная система только с кремнезёмом без присутствия бактерий (см. табл.; образцы 1КР–3КР). Исследуемые системы инкубировали в статических условиях в термостате при 35°C, что соответствует оптимальной температуре развития суспензии клеток рода *Bacillus*.

Поскольку растворимость нефтепродуктов в воде незначитель-

ТАБЛИЦА. Количественный состав образцов.²

Образец	m (смеси нанокремнезёмов), г	m (биопрепарата), г
1	1,0	1,0
2	0,6	1,4
3	1,3	0,7
1К	—	1,0
2К	—	1,4
3К	—	0,7
1КР	1,0	—
2КР	0,6	—
3КР	1,3	—

на, то их накопление происходит в первую очередь на поверхности и на дне водной среды. Содержание ПАВ в нефти способствует образованию стабильных нефтеводных эмульсий и тонкой плёнки на поверхности, препятствующей воздухообмену. Известно, что при толщине плёнки нефтепродуктов более 0,1 мм замедляются процессы проникновения атмосферного кислорода в воду и удаления углекислоты из воды [6]. Поэтому при проведении эксперимента для свободного газообмена использовали полипропиленовые трубки, что способствовало поступлению кислорода, который находился в составе воздуха, в воду для обеспечения жизнедеятельности аэробных бактерий *Bacillus*, а, следовательно, и ускорения биодеструкции.

Изменение оптической плотности бактериальной биомассы определяли спектроскопически с помощью фотоколориметра КФК-2МП при длине волны 540 нм и длине оптического пути 0,5 см [23]. Образцы суспензии отбирали при помощи пипетки Пастера через закреплённые на стаканах полипропиленовые трубочки. Измерение оптической плотности проводили ежедневно в течение 146 суток (5 месяцев) до исчезновения масляного пятна на поверхности воды. Периодически проводили микрофотосъёмки суспензий с помощью микроскопа Primo Star (Zeiss, Германия) в режиме пропускания.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Bacillus принадлежит к роду аэробных грамположительных бактерий палочковидной формы, образующих споры в экстремальных условиях (рис. 2, а) [9, 24] и не повреждающихся при приготовлении композитной системы с кремнезёмами (рис. 2, б).

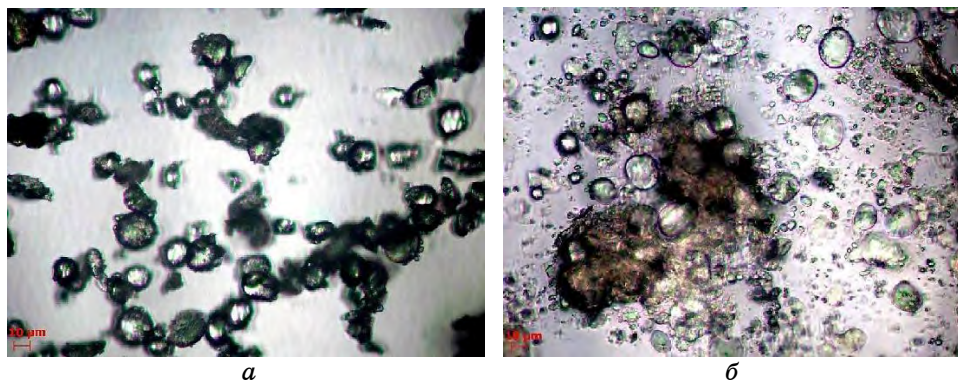


Рис. 2. Микрофотографии биопрепарата (а) и композитной системы (б) на его основе (увеличение $\times 40$, пропускание).³

При добавлении смеси клеток в составе образцов без кремнезёмов (образцы *1К–3К*) в водную среду с моторным маслом бактерии попадали в благоприятные условия, начинали прорастать и превращались в вегетативные клетки на вторые сутки эксперимента, что визуально проявлялось в помутнении контрольных растворов и наличии пика при измерении оптической плотности (первый пик на зависимости $D(t)$ на рис. 3, *а*). В образцах с композитными системами наблюдали пик развития бактерий на 3 сутки, что сопровождалось появлением пены на поверхности, и наличием первого максимум оптической плотности, который соответствует росту биомассы бактерий, способствующих деструкции углеводов моторного масла, находящихся в воде (см. рис. 3, *б*, кривые 4–6). Приведённый результат согласуется с данными, полученными другими исследователями, в соответствии с которыми бактерии рода *Bacillus* эффективно разлагают нефтяные углеводороды и тяжёлые металлы из загрязнённых почв [25, 26].

Исследуемые образцы 1–3 представляют собой смесь конгломератов спор бактерий *Bacillus* (см. рис. 3, *а*), которые за счёт электростатического взаимодействия удерживают непосредственно на себе частицы смеси кремнезёмов. При внесении в водную среду с моторным маслом споры начинали прорастать только тогда, когда композит в образцах 1 и 2 был смоченный водно-масляной эмульсией на 80–90%. Появление резкого характерного запаха и увеличение прироста биомассы указывает на переход в стадию усиленного размножения клеток (экспоненциальная фаза) (левое крыло первого пика на рис. 3, *а*, кривые 1–2). Значение максимумов оптической плотности для указанных образцов почти в два раза больше, по сравнению с композитной системой 3. После экспоненциальной фазы наблюдается фаза замедленного и стационарного роста с одинаковым количеством клеток, кото-

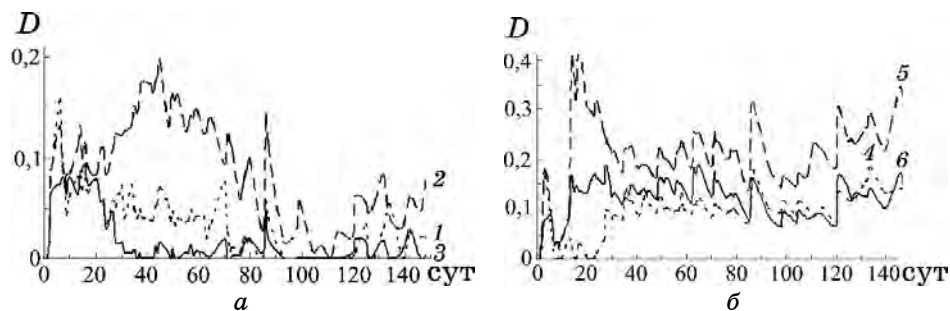


Рис. 3. Зависимость оптической плотности суспензии бактериальных клеток рода *Bacillus* в присутствии моторного масла от времени культивирования и их количества в композите: 1–3 — образцы 1–3 (*а*), 4–6 — образцы 1К–3К (*б*).⁴

рые размножаются, растут и отмирают. На 9 сутки наблюдается минимум оптической плотности экспериментальных образцов 1–3, что свидетельствует о переходе в фазу отмирания бактерий, в течение которого бактерии прекращают физиологические процессы деления и образуют ферменты, что превращают первичные продукты обмена веществ во вторичные — процесс вторичного метаболизма. Для этой фазы характерно образование групп многих видов микроорганизмов, связанных между собой метаболическими связями, что сопровождается появлением ряда следующих максимумов оптической плотности на рис. 3. Под слоем аэробных бактерий *Bacillus* развивается слой анаэробных.

Начиная с 14 суток, на поверхности образцов 1 и 2 наблюдается развитие других типов микробных клеток и грибов, живущих за счёт метаболических веществ *Bacillus*. Этот период совпадает со вторым максимумом оптической плотности, который для образца 2 в 1,5 раза выше, чем для образца 1. Следует отметить,

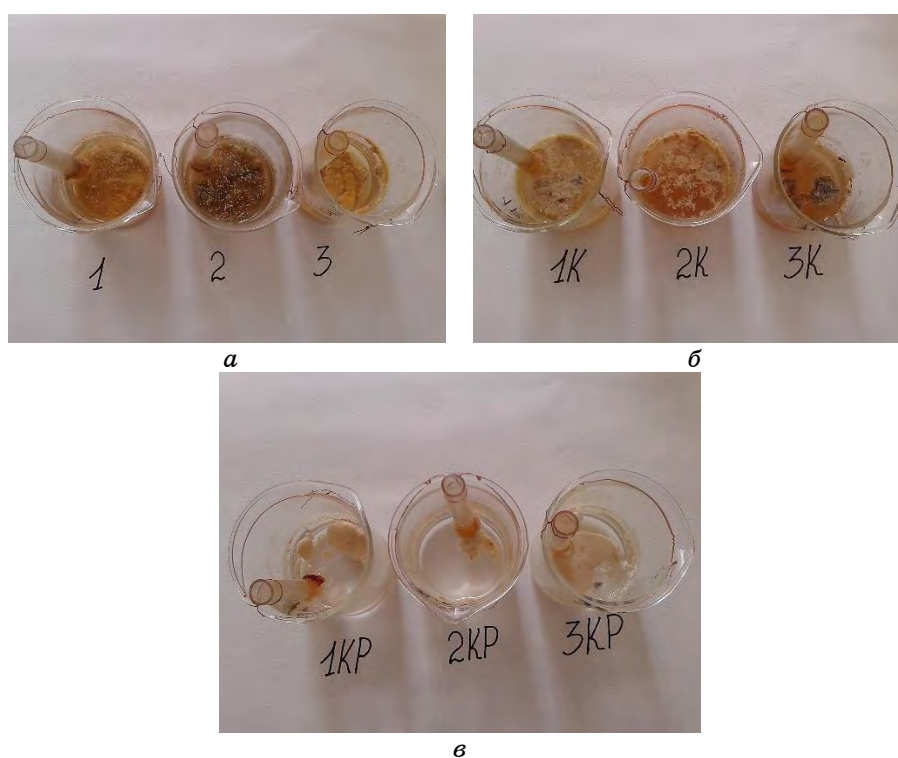


Рис. 4. Фотографии деструкции моторного масла на 146 сутки эксперимента образцами: смесь кремнезёмов и бактерий (образцы 1–3), без кремнезёмов в присутствии бактерий (образцы 1K–3K), без бактерий с кремнезёмом (образцы 1KP–3KP).⁵

что для образца 3 — с наибольшим содержанием смеси кремнезёмов, не обнаружено появление вторичной микрофлоры даже за 5 месяцев эксперимента (см. рис. 4). В то же время для образцов без кремнезёмов в присутствии бактерий (образцы 1К–3К) вторичная микрофлора выявлена на 20 сутки, что сопровождается максимумом оптической плотности. Это указывает на то, что гидрофильный кремнезём А-300 в составе образцов 1, 2 способствует жизнедеятельности микроорганизмов, вероятно, за счёт повышения проницаемости клеточных мембран для питательных веществ и продуктов клеточного метаболизма [27, 28]. Отсутствие вторичной микрофлоры способствует активизации жизнедеятельности бактерий, интенсификации их метаболизма и уменьшению концентрации углеводов в воде. То есть, внесение такого композита в окружающую среду будет обеспечивать полное восстановление равновесия экосистемы, которая существовала до загрязнения без нарушения природного биоценоза и предупреждать вторичное загрязнение окружающей среды нефтепродуктами, которые могут накапливаться на дне водоёмов.

Для композита уже на 14 сутки (образец 3) отмечено полное исчезновение масляного пятна на поверхности воды по сравнению с образцами 1 и 2, для которых моторное масло, полностью смоченное нанокремнезёмом, продолжает находиться в пробе.

Выявлено, что в опытных композитных системах (образцы 1–3) при утилизации углеводов моторного масла на 23 сутки на водной поверхности появляется тонкая прозрачная плёнка из вегетативных клеток *Bacillus*. Для образца с наибольшим содержанием смеси кремнезёмов (образец 3) в отличие от образца 3К, содержавшего чистую культуру бактерий, обнаружено наличие бактерий рода *Bacillus* даже на 146 сутки проведения эксперимента (рис. 5, а, в), то есть кремнезём в составе композита стимулирует жизнедеятельность бактерий *Bacillus*. О большей эффективности композита по сравнению с бактериями в чистом виде свидетельствуют и данные работ [5, 29, 30], в которых установлено, что рост бактерий находился на высоком уровне только в течение 30–35 дней инкубации, а в составе композитной системы с кремнезёмами время увеличивается больше, чем в 4 раза.

На рисунке 5, б приведены микрофотографии агрегатов смеси кремнезёмов с моторным маслом в водной среде.

Начиная с 31 суток, зафиксировано медленное погружение всех опытных образцов под слой воды, а с 63 суток они начинают опускаться на дно стакана и на 146 сутки (то есть 5-й месяц исследования) полностью находятся под толщей воды на дне (за исключением образца 3, 40% которого остаётся на поверхности воды). Это, скорее всего, связано с отмиранием клеток в фазе распада и характеризуется наличием минимума оптической плотно-

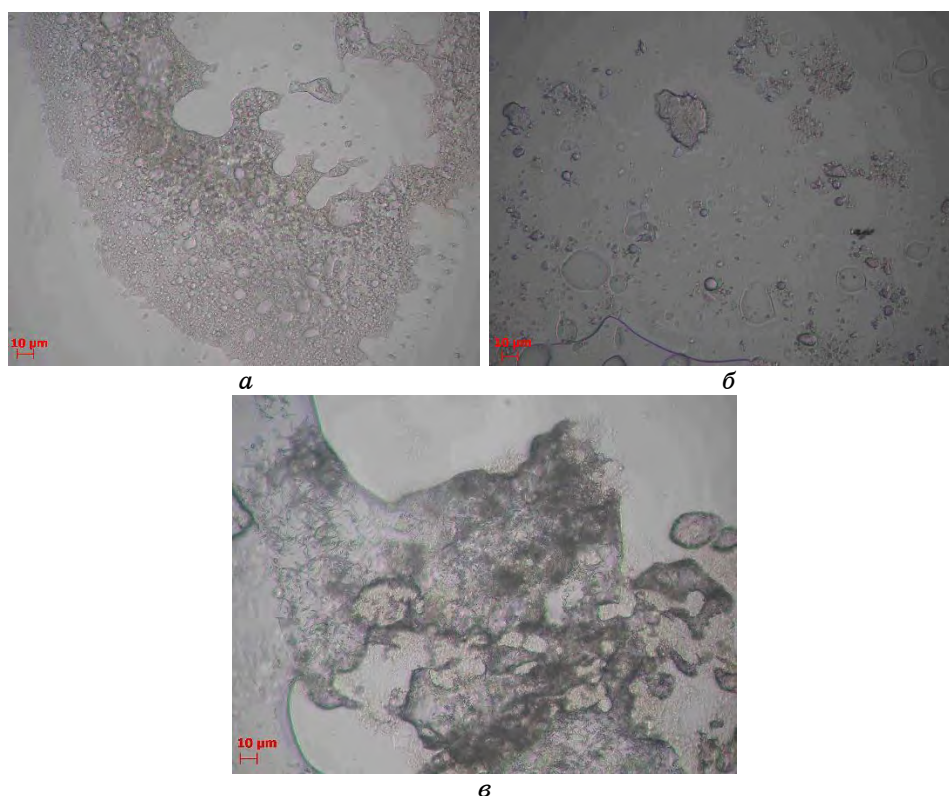


Рис. 5. Микрофотографии образцов, что содержат чистую культуру био-препарата (*а*), смесь кремнезёмов без бактерий (*б*) и в присутствии бактерий (*в*) в водной среде с моторным маслом.⁶

сти (см. рис. 3). Для контрольных образцов без бактерий на пятый месяц проведения эксперимента: для образца *1КР* наблюдали оседание на дно около 50% смеси кремнезёмов, для образца *3КР* — 30%, в отличие от образца *2КР*, который продолжал находиться на поверхности воды.

Вследствие жизнедеятельности клеток происходит истощение среды и накопление ядовитых веществ продуктов обмена, что приводит к замедленному их делению и гибели. Полная деструкция масла бактериями в составе исследованных композитных систем (образцы *1* и *2*) завершается на 146 сутки.

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, биокомпозит на основе гидрофильного и гидрофобного кремнезёмов и бактерий рода *Bacillus*, представляет со-

бой эффективный биодеструктор углеводородов моторного масла в водной среде. Это может быть использовано для экономически выгодного и экологически чистого метода биоремедиации. Для опытного образца с наибольшим содержанием смеси кремнезёмов полная деструкция масла отмечена на 14 сутки, а наличие вторичной микрофлоры не наблюдалось даже через 5 месяцев проведения эксперимента. Показано, что деление бактериальных клеток происходит активнее в составе композита, а сам кремнезём выступает активным биостимулятором жизнедеятельности бактерий *Bacillus*, что в конечном результате сказывается на полноте биодеградации моторного масла.

Установлено, что адсорбция моторного масла на минеральном композите пропорциональна его количеству, а присутствие бактерий в составе композитной системы уменьшает его адсорбционную способность. По сравнению с чистой культурой биопрепарата утилизация моторного масла биокомпозитом осуществляется значительно эффективнее. То есть предлагаемая система может быть рекомендована для практического применения.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Bumpus, *Appl. Environ. Microbiol.*, **55**, No. 1: 154 (1989).
2. A. R. Clemente, T. A. Anazawa, L. R. Durrant, *Braz. J. Microbiol.*, **32**, No. 4: 255 (2001); <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-83822001000400001>.
3. Д. В. Федюкіна, Г. Г. Трохименко, *Електронний вісник НУК*, № 5 (2010); <http://evn.nuos.edu.ua/article/viewFile/25096/22520>.
4. I. B. Ivshina, M. S. Kuyukina, A. V. Krivoruchko, A. A. Elkin, S. O. Makarov, C. J. Cunningham, T. A. Peshkur, R. M. Atlas, and J. C. Philp, *Environ Sci. Process Impacts*, **17**, No. 7: 1201 (2015); <https://doi.org/10.1039/c5em00070j>.
5. S. Nimrat, S. Lookchan, T. Boonthai, and V. Vuthiphandchai, *African J. Biotechnol.*, **18**, No. 23: 494 (2019); <https://doi.org/10.5897/AJB2019.16822>.
6. М. В. Двадненко, Р. В. Маджигатов, Н. А. Ракитянский, *Международ. журн. эксперимент. образов.*, **3**: 89 (2017).
7. L. S. Hagwell, L. M. Delfino, and J. J. Rao, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, No. 11: 2104 (1992); <https://doi.org/10.1021/es00035a005>.
8. S. Boonchan, M. L. Britz, and G. A. Stanley, *Appl. Environ. Microbiol.*, **66**, No. 3: 1007 (2000); <https://doi.org/10.1128/aem.66.3.1007-1019.2000>.
9. І. П. Козлова, О. С. Радченко, Л. Г. Степура, Т. О. Кондратюк, *Геохімічна діяльність мікроорганізмів та її прикладні аспекти* (Київ: Наукова думка: 2008).
10. Н. М. Привалова, М. В. Двадненко, А. А. Некрасова, О. С. Попова, Д. М. Привалов, *Научный журнал КубГАУ*, **113**, № 9: 307 (2015).
11. Т. Ю. Коршунова, С. Р. Мухаматдьярова, О. Н. Логинов, *Известия Уфимского научного центра РАН*, **2**: 90 (2013).
12. О. Л. Матвеева, О. Р. Алієва, *Проблеми екологічної біотехнології*, № 1

- (2014); http://nbuv.gov.ua/UJRN/peb_2014_1_4.
13. О. А. Гоголева, Н. В. Немцева, *Бюллетень Оренбургского научного центра УрО РАН*, **2**: 1 (2012).
 14. Нр. Kaur, S. Kaur, and J. Bansal, *International J. Biol. Pharm. and Allied Sci. (IGBPAS)*, **3**, No. 9: 2119 (2014).
 15. О. В. Жукова, Н. В. Морозов, *Вестник ТГГПУ*, **21**, No. 3: 99 (2010).
 16. М. Р. Antić, B. S. Jovancićević, M. Ilic, M. M. Vrvic, and J. Schwarzbauer, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **13**, No. 5: 320 (2006); <http://dx.doi.org/10.1065/espr2006.03.296>.
 17. А. Д. Ніколайчук, М. Т. Картель, *Сорбент для очистки поверхні води від нафти та нафтопродуктів* (Патент України на винахід 95035, МПК В01J20/20, С02F1/28 (Опубл. 25.06.2011, Бюлетень № 12) (2011)).
 18. Е. Е. Сироткина, Л. Ю. Новоселова, *Химия в интересах устойчивого развития*, **13**: 359 (2005).
 19. Г. Д. Чукин, *Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма* (Москва: Типография Паладин-ООО «Принта»: 2008).
 20. Н. Ю. Клименко, И. В. Сиора, Е. А. Новикова, А. П. Головань, Т. В. Крупская, Л. А. Суворова, В. В. Туров, *Химия и технология воды*, **39**, № 4: 377 (2017).
 21. L. A. Nwaogu, G. O. C. Onyeze, and R. Nwabueze, *African J. Biotechnol.*, **7**, No. 12: 1939 (2008); <https://doi:10.5897/AJB07.889>.
 22. М. А. Водянова, Е. И. Хабарова, Л. Г. Донерьян, *Горный информационно-аналитический бюллетень*, **7**: 253 (2010).
 23. Г. Ф. Лакин, *Биометрия* (Москва: Высшая школа: 1990).
 24. К. М. Векірчик, *Мікробіологія з основами вірусології* (Київ: Либідь: 2001).
 25. F. A. Bezza and E. M. N. Chirwa, *Biochem. Eng. J.*, **101**: 168 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.bej.2015.05.007>.
 26. P. Parthipan, E. Preetham, L. L. Machuca, P. K. S. M. Rahman, K. Murugan, and A. Rajasekar, *Front. Microbiol.*, **8**: 193 (2017); <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00193>.
 27. Т. В. Крупская, В. М. Гунько, В. Н. Барвинченко, В. В. Туров, О. В. Шульга, *Укр. хим. журн.*, **74**, № 2: 84 (2008).
 28. Н. Ю. Клименко, И. В. Сиора, Е. А. Новикова, А. П. Головань, Т. В. Крупская, В. В. Туров, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **8**, № 2: 214 (2017); <https://doi:10.15407/hftp08.02.214>.
 29. K. Das and A. K. Mukherjee, *Bioresour Technol.*, **98**, No. 7: 1339 (2007); <https://doi:10.1016/j.biortech.2006.05.032>.
 30. M. N. Raju, R. Leo, S. S. Herminia, R. E. Morán, K. Venkateswarlu, and S. Laura, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **98**, No. 5: 698 (2017); <https://doi:10.1007/s00128-017-2039-0>.

REFERENCES

1. J. A. Bumpus, *Appl. Environ. Microbiol.*, **55**, No. 1: 154 (1989).
2. A. R. Clemente, T. A. Anazawa, and L. R. Durrant, *Braz. J. Microbiol.*, **32**, No. 4: 255 (2001); <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-83822001000400001>.
3. D. V. Fediukina and H. H. Trokhymenko, *Elektronnyi Visnyk NUK*, No. 5

- (2010); <http://evn.nuos.edu.ua/article/viewFile/25096/22520>.
4. I. B. Ivshina, M. S. Kuyukina, A. V. Krivoruchko, A. A. Elkin, S. O. Makarov, C. J. Cunningham, T. A. Peshkur, R. M. Atlas, and J. C. Philp, *Environ Sci. Process Impacts*, **17**, No. 7: 1201 (2015); <https://doi:10.1039/c5em00070j>.
5. S. Nimrat, S. Lookchan, T. Boonthai, and V. Vuthiphandchai, *African J. Biotechnol.*, **18**, No. 23: 494 (2019); <https://doi.org/10.5897/AJB2019.16822>.
6. M. V. Dvadnenko, R. V. Madzhyhatov, and N. A. Rakytianskyi, *Mezhdunar. Zhurn. Ehksperiment. Obrazov.*, **3**: 89 (2017) (in Russian).
7. L. S. Hagwell, L. M. Delfino, and J. J. Rao, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, No. 11: 2104 (1992); <https://doi.org/10.1021/es00035a005>.
8. S. Boonchan, M. L. Britz, and G. A. Stanley, *Appl. Environ. Microbiol.*, **66**, No. 3: 1007 (2000); <https://doi:10.1128/aem.66.3.1007-1019.2000>.
9. I. P. Kozlova, O. S. Radchenko, L. H. Stepura, and T. O. Kondratiuk, *Heokhimichna Diyalnist Mikroorhanizmv ta II Prykladni Aspekty* (Kyiv: Naukova Dumka: 2008) (in Ukrainian).
10. N. M. Pryvalova, M. V. Dvadnenko, A. A. Nekrasova, O. S. Popova, and D. M. Pryvalov, *Nauchnyi Zhurnal KubGAU*, **113**, No. 9: 307 (2015) (in Russian).
11. T. Yu. Korshunova, S. R. Mukhamatdiarova, and O. N. Lohynov, *Izvestiya Ufimskogo Nauchnogo Tsentra RAN*, **2**: 90 (2013) (in Russian).
12. O. L. Matveyeva and O. R. Alieva, *Problemy Ehkolohichnoi Biotekhnologii*, No. 1 (2014) (in Ukrainian); http://nbuv.gov.ua/UJRN/peb_2014_1_4.
13. O. A. Gogoleva and N. V. Nemtseva, *Byulleten Orenburgskogo Nauchnogo Tsentra UrO RAN*, **2**: 1 (2012) (in Russian).
14. Hp. Kaur, S. Kaur, and J. Bansal, *International J. Biol. Pharm. and Allied Sci. (IGBPAS)*, **3**, No. 9: 2119 (2014).
15. O. V. Zhukova and N. V. Morozov, *Vestnik TGGPU*, **21**, No. 3: 99 (2010) (in Russian).
16. M. P. Antić, B. S. Jovancićević, M. Ilic, M. M. Vrvic, and J. Schwarzbauer, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **13**, No 5: 320 (2006); <http://dx.doi.org/10.1065/espr2006.03.296>.
17. A. D. Nikolaichuk and M. T. Kartel, *Sorbent dlia Ochystky Poverkhni Vody vid Nafty ta Naftoproduktiv* (Patent Ukrayiny na Vynakhid 95035, MPK V01J20/20, S02F1/28 (Opubl. 25.06.2011, Byuleten No. 12) (2011)) (in Ukrainian).
18. E. E. Sirotkina and L. Yu. Novoselova, *Khimiya v Interesakh Ustoichyogo Razvitiya*, **13**: 359 (2005) (in Russian).
19. G. D. Chukin, *Khimiya Poverkhnosti i Stroyenie Dispersnogo Kremnezyoma*, (Moscow: Typografiya Paladin–OOO ‘Printa’: 2008) (in Russian).
20. N. Yu. Klimenko, Y. V. Siora, E. A. Novikova, A. P. Golovan, T. V. Krupskaya, L. A. Suvorova, and V. V. Turov, *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, **39**, No. 4: 377 (2017) (in Russian).
21. L. A. Nwaogu, G. O. C. Onyeze, and R. Nwabueze, *African J. Biotechnol.*, **7**, No. 12: 1939 (2008); <https://doi:10.5897/AJB07.889>.
22. M. A. Vodyanova, E. Y. Khabarova, and L. H. Donerian, *Gornyi Informatsionno-Analiticheskiy Byulleten*, **7**: 253 (2010) (in Russian).
23. H. F. Lakyn, *Biometriya* (Moscow: Vysshaya Shkola: 1990) (in Russian).

24. K. M. Vekirchuk, *Mikrobiolohiia z Osnovamy Virusolohii* (Kyiv: Lybid: 2001) (in Ukrainian).
25. F. A. Bezza and E. M. N. Chirwa, *Biochem. Eng. J.*, **101**: 168 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.bej.2015.05.007>.
26. P. Parthipan, E. Preetham, L. L. Machuca, P. K. S. M. Rahman, K. Murugan, and A. Rajasekar, *Front. Microbiol.*, **8**: 193 (2017); <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00193>.
27. T. V. Krupskaya, V. M. Gunko, V. N. Barvinchenko, V. V. Turov, and O. V. Shulga, *Ukr. Khim. Zhurn.*, **74**, No. 2: 84 (2008) (in Russian).
28. N. Yu. Klimenko, Y. V. Siora, E. A. Novikova, A. P. Golovan, T. V. Krupskaya, and V. V. Turov, *Khimiya, Fizyka ta Tekhnolohiya Pov-erkhni*, **8**, No. 2: 214 (2017) (in Russian); <https://doi.org/10.15407/hftp08.02.214>.
29. K. Das and A. K. Mukherjee, *Bioresour Technol.*, **98**, No. 7: 1339 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.032>.
30. M. N. Raju, R. Leo, S. S. Herminia, R. E. Morán, K. Venkateswarlu, and S. Laura, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **98**, No. 5: 698 (2017); <https://doi.org/10.1007/s00128-017-2039-0>.

*O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17, General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. SEM microphotos of hydrophilic (a) and hydrophobic (б) silicas; TEM microphotos of the mixture of silicas (A-300/AM1-300 at a ratio of 50/50) (в).

² TABLE. The quantitative composition of the samples.

³ Fig. 2. The microphotos of the biological preparation (a) and the composite system (б) based on it (magnification $\times 40$, transmission).

⁴ Fig. 3. Dependence of the optical density of the suspension of *Bacillus* bacterial cells, in the presence of motor oil, on the time of bacterial cell cultivation at various contents of the biological product in the nanocomposite: 1–3—samples 1–3 (a); 4–6—samples 1K–3K (б).

⁵ Fig. 4. Photos illustrating the destruction of motor oil on the 146th day of the experiment by using the following samples: the samples containing the mixture of nanosilicas and bacteria (samples 1–3), the samples containing bacteria without nanosilicas (samples 1K–3K), the samples containing nanosilicas without bacteria (samples 1KP–3KP).

⁶ Fig. 5. The microphotos of the samples containing the pure bacterial culture of the biological preparation (a), the mixture of nanosilicas without bacteria (б), and the mixture of nanosilicas with bacteria (в) with motor oil in the aqueous medium.

PACS numbers: 81.07.Pr, 81.16.Fg, 87.15.N-, 87.16.Gj, 87.19.xb, 87.64.-t, 87.85.jj

Нанобіокомпозит на основі ультрадисперсного срібла для виробництва пробіотиків

С. М. Дибкова, В. І. Подольська, Н. І. Грищенко, З. Р. Ульберг

Інститут біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 42,
03142 Київ, Україна

У роботі представлено експериментальні результати одержання нанобіокомпозитного матеріалу (НБК) на основі клітини *Lactobacillus plantarum* і ультрадисперсного срібла методом «зеленої синтези». Синтезовані НБК досліджували за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, трансмісійної та сканувальної електронних мікроскопій, а також спектральними методами. Підтверджено формування у клітинній стінці лактобактерій ультрадисперсних частинок срібла з середнім розміром у 4–6 нм, яким відповідає смуга плазмонного поглинання при 390 нм. На EDS-спектрах спостерігався сильний сигнал від атомів екзогенного срібла при 3 кеВ, що є типовим для вбирання наночастинками срібла. Вказаний матеріал досліджували на цитотоксичність і генотоксичність при вмісті срібла у концентраційному діапазоні $(2,5\text{--}40,0) \cdot 10^{-5}$ мкг/мл. Встановлено біобезпечність НБК для еукаріотичних клітин у цьому інтервалі. Методом ліофільної сушки одержано ліофілізовані препарати пробіотика *L. plantarum* з додаванням НБК на основі вказаної культури. Показано, що після регідrataції ліофілізованих препаратів ріст їх залежав від концентрації доданого ультрадисперсного срібла в захисному середовищі. Спостерігалось майже трикратне збільшення числа колоній для зразків, які містили наночастинки з інтервалу концентрацій, близьких до $8,0 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл, за вмістом срібла. Істотне підвищення життєздатності ліофілізованих клітин *L. plantarum* при додаванні ультрамалих кількостей НБК на основі цієї культури, що містять біогенне ультрадисперсне срібло, може бути використано при виготовленні пробіотиків на основі лактобактерій.

This report presents the experimental results for nanobiocomposite material (NBC) based on *Lactobacillus plantarum* cells and ultrafine silver particles, which is fabricated by means of the 'green synthesis' method. Synthesized NBC samples are investigated with energy dispersive x-ray spectroscopy analysis, transmission and scanning electron microscopies, and spectroscopy methods. The formation of ultrafine silver particles in a lactoba-

cilli cell wall with an average particles' size equal to 4–6 nm is confirmed and corresponds to the plasmon absorption band at 390 nm. The strong signal on EDS spectrum at 3 keV from atoms of exogenous silver is observed. That is typical for silver nanoparticle absorption. NBC material is investigated on cytotoxicity and genotoxicity in the range of concentrations $(2.5-40.0) \cdot 10^{-5}$ µg/ml respectively. Cytotoxicity tests are carried out by the visual growth-rate indicators of monolayer of the eukaryotic cells and by the indicator of viability of the passed eukaryotic cells under microscopic analysis of cells' monolayer and their staining with 0.4% vital dye of trypan blue. Genotoxicity is evaluated by the method of Comet assay in alkaline conditions *in vitro*. The culture of calf kidney MDBK is served as the test object when evaluating the cito- and genotoxicity. The full set of experimental investigations of NBC shows the low level of their cytotoxic and genotoxic effects. The lyophilized preparations of probiotic *L. plantarum* culture with addition of NBC material based on the same culture are made by the freeze-drying method. As estimated, the growth of lyophilized preparations after their rehydration in physiological solution depends on the concentration of added ultrafine silver particles in protective medium. At least, triple increase of *L. plantarum* colonies is observed for the examples containing $8.0 \cdot 10^{-5}$ µg/mL of silver nanoparticles (as silver concentration). The effect of significant increase of the viability of the lyophilized *L. plantarum* cells with the addition of NBC additives based on the same culture, which contain ultrafine silver, can be used for manufacturing of lactobacilli probiotics. Probably, the observed behaviour of NBC fabrication under investigation is due to its prebiotic properties. Besides biogenic silver, this composite containing fragments of bacterial cells, which is served as a source of nutrition for rehydrated probiotic bacteria.

В работе представлены экспериментальные результаты получения нанобиокомпозитного материала (НБК) на основе клеток *Lactobacillus plantarum* и ультрадисперсного серебра методом «зелёного синтеза». Синтезированные НБК исследовали с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, трансмиссионной и сканирующей электронных микроскопий, а также спектральными методами. Подтверждено формирование в клеточной стенке лактобактерий ультрадисперсных частичек серебра со средним размером 4–6 нм, которым соответствовала полоса плазмонного поглощения при 390 нм. На EDS-спектрах наблюдался сильный сигнал от атомов экзогенного серебра при 3 кэВ, типичный для поглощения наночастицами серебра. Указанный материал исследовали на цитотоксичность и генотоксичность при содержании серебра в диапазоне $(2,5-40,0) \cdot 10^{-5}$ мкг/мл. Установлена биобезопасность НБК для эукариотических клеток в этом интервале. Методом лиофильной сушки получены лиофилизированные препараты пробиотика *L. plantarum* с добавлением НБК на основе указанной культуры. Показано, что после регидратации лиофилизированных препаратов их рост зависел от концентрации добавленного ультрадисперсного серебра в защитной среде. Наблюдалось почти трёхкратное увеличение числа колоний для образцов, которые содержали наночастицы из интервала концентраций, близких к $8,0 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл, по содержанию серебра. Существенное повышение жизнеспособности лиофилизирован-

ных клеток *L. plantarum* при добавлении ультрамалых количеств НБК на основе этой же культуры, которые содержат ультрадисперсное серебро, может быть использовано при изготовлении пробиотиков на основе лактобактерий.

Ключові слова: нанобіокомпозит, наночастинки срібла, пробіотики, біобезпечність, ліофілізація.

Key words: nanobiocomposite, silver nanoparticles, probiotics, biosafety, lyophilisation.

Ключевые слова: нанобиокомпозит, наночастицы серебра, пробиотики, биобезопасность, лиофилизация.

(Отримано 12 листопада 2019 р.)

1. ВСТУП

Нині пробіотики широко використовують для профілактики та лікування шлунково-кишкових захворювань, для нормалізації аутофлори людини та тварин при антибіотикотерапії тощо. Попит на пробіотики невідменно зростає — у 2017 р. ринок збуту пробіотиків становив понад 1,8 млрд. \$, до 2024 р. він може зрости до 66 млрд. \$ [1]. Сучасна біотехнологія одержання пробіотичних препаратів пов'язана з рядом проблем, що виникають у процесі виробництва пробіотиків. Найбільш істотними з них є: недостатня швидкість приросту біомаси штамів-продуцентів, тривалий час виходу пробіотичних культур із ліофілізованого стану, висока собівартість пробіотичних препаратів внаслідок використання складного комплексу ростових субстратів для нарощування біомаси штамів-продуцентів. Уникнути зазначених проблем можна використовуючи речовини, що здатні стимулювати метаболічну активність клітин штамів-пробіонтів. Тому пошук нових речовин, що уможливають активувати фізіологічні реакції штамів-пробіонтів, має високе практичне значення. В якості подібних речовин можуть виступати наночастинки металів [2].

Біомедичне застосування наночастинок срібла (AgНЧ) є важливим аспектом сучасних біотехнологічних підходів, що стимулює створення нових форм і композитних препаратів срібла з використанням біосумісних матеріалів. Останнім часом відмічається підвищений інтерес до наноматеріалів, одержаних методом «зеленої синтези». Пропонуються AgНЧ, синтезовані з використанням рослинних екстрактів, природних і напівсинтетичних полісахаридів [3], мікрогрибів, бактерій [4] тощо. Деякі препарати з біогенним сріблом виявляють антибактеріальний вплив при концентраціях, менших ніж ряд синтетичних антибіотиків [4, 5].

Разом з тим застосування різних препаратів AgНЧ гальмується через можливу їхню цито- і генотоксичність [6]. Тому велику зацікавленість привертають дослідження, спрямовані на встановлення умов безпечного застосування нанопрепаратів срібла і відповідних йому концентраційних діапазонів. Поверхню біогенно синтезованих AgНЧ функціоналізовано фіто- й іншими органореагентами, що підвищує їхню біосумісність [7]. В роботі [8] встановлено, що AgНЧ, вкриті карбоксіметилполісахаридом, виділеним з тамаринду, активні щодо прокаріотів і одночасно виявляють малу цитотоксичність щодо клітин еукаріотів.

Оскільки специфічне використання AgНЧ істотно обмежується їхньою тенденцією до самоагрегації в період після синтезу, використання різних біологічних темплатів і біомакромолекул у процесі зеленої синтезу уможливорює уникнути цієї проблеми та підвищити їхню біосумісність. Хемічно та біологічно активні молекули, яких включено в процес біогенної синтезу, діють як функціоналізуювальні ліганди, що робить AgНЧ більш придатними для біомедичного застосування. Тому розробка протоколів синтезу малотоксичних або нетоксичних НЧ на даний момент становить значний інтерес. Однак перевірка безпечності таких інноваційних наноматеріалів є обов'язковою.

Сучасну стратегію тестування токсичності нових хемічних речовин, особливо біомедичного застосування, засновано на використанні широкого кола тестів, які уможливлюють всебічно вивчити та спрогнозувати можливу потенційно небезпечну дію на живий організм. Першочерговими дослідженнями безпечності новостворених наноматеріалів виступають тести на цитотоксичність *in vitro*, у яких в ролі біологічного тест-об'єкта виступають різноманітні культури клітин людини та тварин [9].

Наступним важливим етапом визначення потенційної небезпеки наноматеріалів є дослідження їхньої генотоксичності (здатності викликати первинні ушкодження ДНК), оскільки такі дані дають можливість передбачити трансформування еукаріотичних клітин. Методу ДНК-комет в лужних умовах визнано найбільш інформативною на цьому шляху [10].

Метою даної роботи було дослідити безпечність і умови застосування нанобіокомпозитного матеріалу (НБК) на основі клітин *Lactobacillus plantarum* і ультрадисперсного срібла, одержаного методом зеленої синтезу, в якості стимулювального агента при одержанні ліофілізованого препарату на основі даного пробіотичного препарату.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ

Культура та умови росту. Об'єктом дослідження була *Lactobacillus*

plantarum — пробіотична культура, виділена з препарату Флакто-нія (виробник ТОВ “ФЗ «БІОФІРМА»”, Україна), яка містить не менше $2 \cdot 10^9$ КОУ в капсулі. Для нарощування біомаси бактерій використано модифіковане рідке живильне середовище МРС (de Mann, Rogosa, Sharpe) наступного складу, г/л: автолізат кормових дріжджів — 30,0, глюкоза — 20,0, панкреатичний гідролізат казеїну — 10,0, сульфат мангану — 0,2, сульфат магнію — 0,1, фосфат калію двозаміщений — 2,0, ацетат натрію — 2,0, цитрат амонію — 1,0, вода — до 1,0 л, рН 6,4. Бактерії вирощували при перемішуванні за температури у 28°C в аеробних умовах з нічної прекультури, яку вносили за концентрації у 1% (об.) в колбу об’ємом у 250 см^3 . Після 24 годин росту (стаціонарна фаза) клітини пробіотика, які готували для ліофілізації, не відділяли від культурального середовища. Клітини, які використовували як темплати для біогенного формування ультрадисперсного срібла, осаджували за допомогою центрифуги при $3700g$ протягом 10 хв.

Біогенне формування наночастинок срібла. Згущену та двічі відмиту дистильованою водою вологу біомасу лактобактерій ($\approx 2\text{ г}$) переносили до колби об’ємом у 100 мл, додавали 0,03М розчин NaOH і витримували при перемішуванні 20 хв. Ділили на порції по 25 мл і додавали попередньо підготовлений аміачний комплекс срібла (0,10М або 0,05М AgNO_3 розчиняли в 1,5М NH_3 у співвідношенні $\text{Ag}:\text{NH}_3 = 1:2$) в потрібній концентрації. Одержану суміш зразу ж ізолювали від світла за допомогою темної плівки. Інкубування проводили за помірного перемішування при 120 об/хв. протягом 24 годин за кімнатної температури. Одержаний НБК двічі відмивали дистильованою водою, яку перевіряли на відсутність вільних йонів Аргентуму розчином NaCl [11].

Реєстрація спектрів поглинання. Контроль за синтезом ультрадисперсного срібла в клітинах мікроорганізмів здійснювали методом спектроскопії в ультрафіолетовій і видимій областях. Спектри поглинання водних суспензій клітин з осадженими наночастинами срібла реєстрували за допомогою спектрофотометра СФ-46 (ЛМО, Росія). Похибку, внесену розсіянням на клітинах, враховували, беручи для порівняння суспензією необроблених клітин. До спектрів було застосовано нормування в інтервалі від 0,0 до 1,0 відносно значень поглинання при λ_{max} . Спектри нормували за допомогою комп’ютерної програми ORIGIN 10.5.

Електронно-мікроскопічні дослідження. Препарати для трансмісійної мікроскопії готували, обробляючи суспензію клітини з ультрадисперсним сріблом концентрованою H_2SO_4 у співвідношенні 3:1 протягом 20 год. при 20°C . Осад відділяли центрифугуванням при $3700g$. Супернатант повільно титрували розчином 5,0Н NaOH до утворення світло-коричневого осаду. Осад переносили у малолужну дистильовану воду та м’яко перемішували 5

хв. на приладі типу Vortex. Краплю препарату наносили на вкриту колодієм і напорошену вуглем мідну сітку та висушували за кімнатної температури. Зображення одержували із застосуванням мікроскопів JEM 1230 (JEOL, Японія) та Tesla BS-340 (Чехія). Препарати НБК наносили тонким шаром на металеву пластину.

Ліофілізацію та регідrataцію бактерій проводили згідно з методичними рекомендаціями, описаними в [2]. При підготовці до етапу ліофілізації до одержаної суспензії бактеріяльних клітин з НБК додавали у співвідношенні 1:3 захисне сахарозо-желатинове середовище. Ліофілізацію НБК проводили у стерильних умовах з використанням ліофільної сушки ALPHA 1–4 LD-2 (Германія) із попереднім заморожуванням біомаси при -65°C .

Життєздатність ліофілізованих клітин після регідrataції їх визначали шляхом підрахунку одиничних колоній (КУО), сформованих на твердому живильному середовищі МРС протягом 2 діб за температури у 35°C . Стерильність НБК перевіряли шляхом посіву розбавленої у фізіологічному розчині суспензії на тверде живильне середовище МПА. Чашки з нанесеним препаратом інкубували при 30°C протягом 1 доби та контролювали відсутність росту зайвої мікрофлори. Всі досліди проводили із трикратною повторюваністю.

Оцінку цитотоксичності та генотоксичності НБК здійснювали згідно з [12]. НБК містив 15,6 мг срібла на 1 грам сухої біомаси клітин *Lactobacillus plantarum*. Цито- та генотоксичну дію досліджували у наступних концентраціях (за сріблом): $2,5 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл, $5,0 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл, $10,0 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл, $15,0 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл, $20,0 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл, $40,0 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл. Вибір таких концентрацій був зумовлений ефективними концентраціями у зразках, визначеними у даній роботі.

Тест-об'єктом при оцінці цито- та генотоксичної дії НБК виступала культура клітин нирки теляти MDBK [13]. Для вирощування клітин лінії MDBK було використано середовище DMEM ('SIGMA'), трипсин ('SIGMA'), ЕДТА ('SIGMA'), ембріональну телячу сироватку (ETC) ('SIGMA'), Antibiotic-Antimycotic (BIO West), розчин версену.

Тестування цитотоксичності проводили за візуальними показниками росту моношару еукаріотичних клітин і за показниками життєздатності еукаріотичних перещеплюваних культур при мікроскопічній аналізі моношару клітин і фарбуванні 0,4% розчину вітального барвника трипанового синього ('SIGMA'). За допомогою методи оцінки життєздатності клітин із включенням вітального барвника трипанового синього визначають як концентрацію клітин, так і співвідношення живих і мертвих клітин у зразку. Суть методи полягає в зміні проникності клітинних мем-

бран при прояві токсичної дії досліджуваної речовини, що реалізується у візуальній різниці між живими (незафарбованими) та мертвими (зафарбованими) клітинами. Розраховували % живих клітин і загибель 50% клітин — IC_{50} .

Генотоксичність оцінювали методом ДНК-комет у лужних умовах. Суть методи ДНК-комет полягає у реєстрації відмінностей в електрофоретичній рухливості ДНК, яка, мігруючи до аноди, формує електрофоретичний слід, що нагадує «хвіст комети», параметри якого залежать від рівня пошкодження піддослідної ДНК. При оцінці генотоксичності методом ДНК-комет у лужних умовах в якості позитивного контролю використовували клітини MDBK, оброблені мутагеном позитивного контролю — N-нітрозометилсечовиною в концентрації 1 мМ протягом 18 годин, а негативним контролем використовували інтактні клітини піддослідної лінії.

Візуалізацію ДНК-комет здійснювали за допомогою флюоресцентної мікроскопії на мікроскопі «ЛЮМАМ Р8» із збуджувальним фільтром 490 нм, дихроїчним дзеркалом 510, відтинаючим фільтром 530 нм і при збільшенні $\times 200$ – 400 . На кожен мікропрепарат аналізували по 100 ДНК-комет без накладень «хвостів». Аналізу ДНК-комет проводили візуально, розподіляючи на п'ять умовних типів з відповідним для кожного числом від 0 до 4. Ступінь пошкодження ДНК при цьому виражали як індекс ДНК-комет ($I_{\text{ДНК}}$), обчислений за формулою:

$$I_{\text{ДНК}} = (0n_0 + 1n_1 + 2n_2 + 3n_3 + 4n_4) / \Sigma,$$

де $n_0, \dots, n_4$ — число ДНК-комет кожного типу; Σ — сума ДНК-комет.

Статистичну оцінку результатів проводили, порівнюючи показники пошкодження ДНК в піддослідній та контрольній групах. Критеріями генотоксичної дії були статистично достовірні високі (близькі до позитивного контролю) показники пошкодження ДНК.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Оскільки наночастинки срібла здатні до самоагрегації після процесу синтезу, актуальним є використання біологічних темплатів, які підвищують агрегативну стійкість синтезованих частинок і підвищують їхню біосумісність. Використані в якості біологічного темплату клітини *L. plantarum* належать до лактобактерій, які мають велике комерційне та технологічне значення [14]. Клітини *L. plantarum* характеризуються тим, що їхню поверхню вкриває супрамолекулярний шар — так званий S-шар. Він складається з

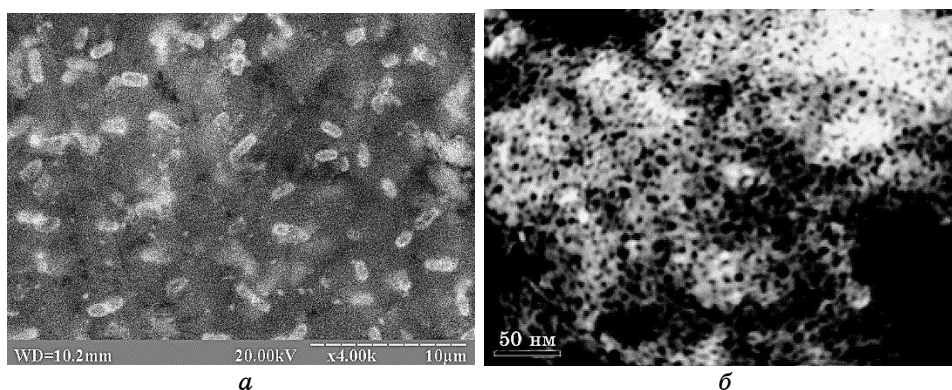


Рис. 1. *а* — СЕМ-зображення оброблених клітин *L. plantarum*; *б* — ТЕМ-зображення фрагменту клітинної стінки *L. plantarum* з частинками ультрадисперсного срібла (шкала — 50 нм).¹

поверхневої сітки, яка формує комірки розміром у 2–8 нм [15]. Зверху — пептидоглікановий шар вкритий ліпотейхоевими кислотами, нейтральними та кислими полісахаридами, нековалентно зв'язаними поверхневими протеїнами.

Внаслідок оброблення біомаси клітин *L. plantarum* розчином прекурсору у клітинній стінці відбувалося формування зародків Ag^0 , а згодом — і НЧ завдяки вільним аномерним C_1 -групам, які входять до складу полісахаридів і мають відновлювальні властивості.

На рисунку 1, *а* наведено зображення клітин *L. plantarum*, оброблених розчином прекурсору за наведеною вище методикою, одержане методом сканувальної електронної мікроскопії. Клітини після висушування за 30°C наносили на металеву платівку. Як видно, вони добре зберегли свою морфологічну форму невеликих закруглених паличок розміром $\approx 1,5 \times 0,7$ мкм, чому сприяла стабілізація клітинної стінки НЧ біогенного срібла.

На рисунку 2 наведено спектр EDS для НБК, одержаний методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії і записаний від щільно заповненої сріблом ділянки на поверхні клітини. Біологічна матриця зумовлювала сигнали від Na, Ca, S, Mn, Fe, які виникають завдяки рентгенівській емісії від протеїнів, наявних у клітинній стінці, і окремих компонентів від залишків живильного середовища та підкладки. Спостерігався також сильний сигнал від атомів екзогенного срібла у наночастинках. Срібні нанокристали демонструють смугу піків оптичного поглинання при 3 кеВ, що є типовим для поглинання наночастинками срібла [16].

Дані трансмісійної електронної мікроскопії НБК на основі клі-

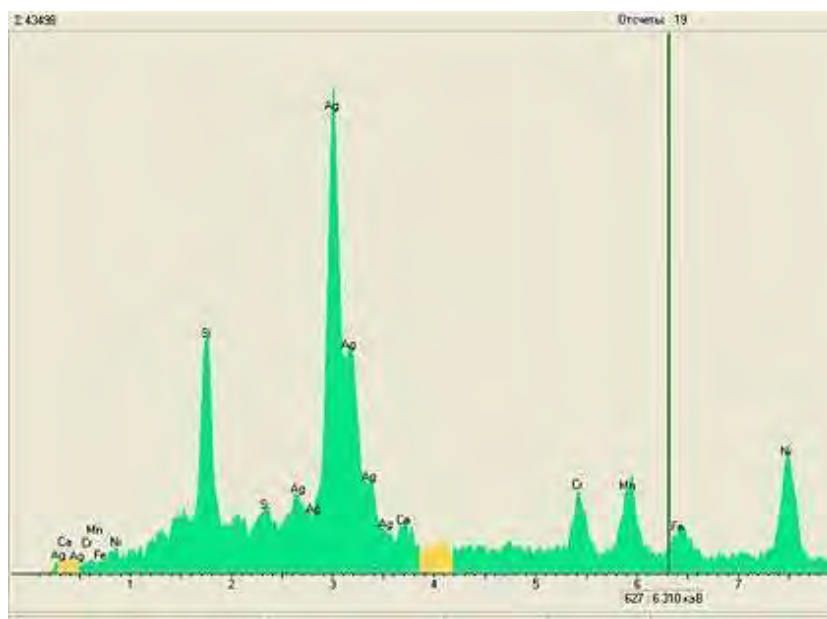


Рис. 2. EDS-спектер, записаний з тонкого шару висушеного НБК.²

тин *L. plantarum* наведено на рис. 1, б. Препарат попередньо обробляли концентрованою сірчаною кислотою, що уможливило одержати фрагменти клітинної стінки, тобто темплату, в якій формувалися наночастинки. Як видно, біологічно синтезовані частинки ультрадисперсного срібла рівномірно розподілені по всій клітинній стінці і концентрація їх є дуже високою. Така картина добре вкладається у відомі дані щодо структури клітинної стінки лактобактерій [15].

Оскільки ізоелектрична точка поверхневого шару становить $pH_{iso} = 9,4$, то у більш лужному розчині поверхня матиме негативний заряд, що сприятиме накопиченню катіонів Ag за рахунок електростатичного зв'язування. Лужне рН середовища також сприятиме процесу відновлення Ag до нуль-валентного стану глікозидними групами полісахаридів клітинної стінки та подальшій його нуклеації. Синтеза $AgHCl$ в лужному середовищі відбувається через реакцію: $RCHO + 2Ag^+ + 3OH^- \rightarrow RCOO^- + 2Ag^0 + 2H_2O$ [17].

В роботі [6] за результатами підрахунку розподілу частинок за розмірами в НБК на основі клітин *L. fermentum* встановлено, що до 90% від загальної кількості становлять $AgHCl$ розміром від 2 до 6 нм. Середній розмір складав $(4-6) \pm 0,4$ нм. Саме такий розмір мають комірки, сформовані регулярною сіткою із зшитого пептидоглікану на внутрішній поверхні *L. plantarum*. Ймовірно, впорядкована структура супрамолекулярного шару обмежує роз-

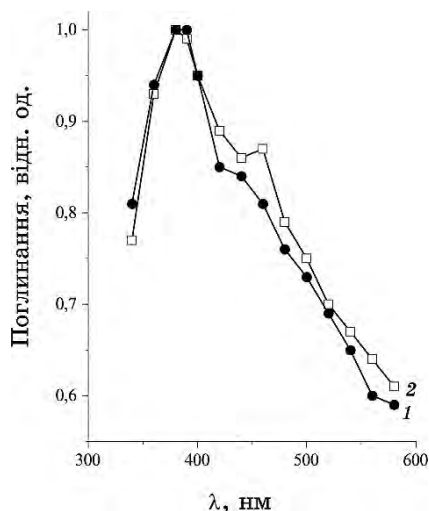


Рис. 3. Нормовані спектри поглинання водної суспензії НБК, синтезованого за концентрації прекурсору AgNO_3 у 0,10 (1) і 0,05 ммоль/л (2).³

мір частинок під час формування ультрадисперсного срібла. Присутність специфічних протеїнів також впливає на розмір і стабілізацію частинок.

На рисунку 3 наведено нормовані спектри поглинання НБК, синтезованих за різних концентрацій прекурсору. Зразки демонстрували смугу поглинання з максимумом в області 390 нм, яку пов'язують із збудженням поверхневих плазмонних коливань, що зумовлюють жовто-коричневе забарвлення. Подібний характер поглинання є близьким до зразків наночастинок срібла, одержаних іншими методами, які демонструють характерну резонансну полосу при 400–410 нм. Зсув максимуму в синю область може бути зумовлений дуже малим розміром біогенних частинок. Наявність на спектрах плеча в області 420–460 нм і його розширення при зменшенні концентрації прекурсору (рис. 3, крива 2) може вказувати на наявність, принаймні, двох груп розмірів, які складають основну масу частинок. Також не можна виключати утворення просторових кластерів із ультрадисперсних фаз, об'єднаних біологічною матрицею та/або окремими білковими компонентами [18].

Синтезований НБК, який містив 15,6 мг AgNЧ (по сріблу) на 1 г сухої речовини клітин *L. plantarum*, було використано для подальших експериментів, пов'язаних з ліофілізацією даного пробіотика. Для цього готували серію розведень на дистильованій воді таким чином, щоб при додаванні НБК до суспензії підготовлених необроблених клітин *L. plantarum* концентрація срібла в

середовищі становила від $3 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл до $43 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл. Щоб унебезпечитися від забруднення сторонньою мікрофлорою, вихідний зразок було перевірено на стерильність на твердому середовищі МПА. Через 2 доби інкубування на чашках при 30°C не було виявлено проростання як *L. plantarum*, так і сторонніх мікроорганізмів.

Зразки контрольної культури із додаванням НБК, що пройшли процедуру ліофілізації і наступної регідратації за наведеною в попередньому розділі методою, тестували на життєздатність на твердому середовищі МРС, що є специфічним для лактобактерій. Для цього підраховували кількість колоній, які вирости на чашці за 2 доби інкубування при 35°C . Результати наведено на рис. 4. Кривій 1 відповідає розведення у $1 \cdot 10^{-4}$ кл/мл, кривій 2 — розведення у $1 \cdot 10^{-3}$ кл/мл. Нульовому вмісту срібла відповідає контрольна культура без додавання НБК. Кількість колоній на чашці з контролем при розведенні у $1 \cdot 10^{-3}$ кл/мл становила 47 одиниць, при розведенні у $1 \cdot 10^{-4}$ кл/мл — 293 одиниць. Як видно з одержаних даних, концентрація Ag у $3,0 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл не впливала на ріст *L. plantarum*, а при концентрації у $4,3 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл кількість колоній дещо зменшувалася. За концентрацій, більших за $6,0 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл, спостерігалось стимулювання росту з максимумом при вмісті Ag у $8,0 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл, причому у точці максимуму кількість колоній у понад 3 рази перевищувала показник для контрольної культури.

Результати досліджень цитотоксичності дослідженого НБК на тестових клітинах перещеплювальної культури клітин нирки те-

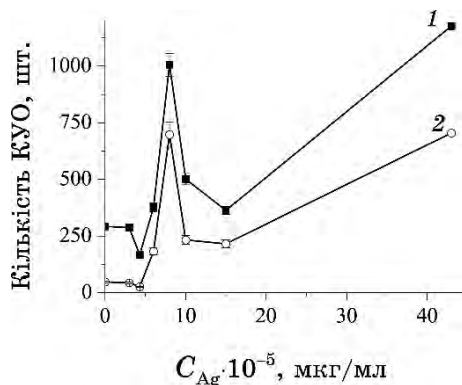


Рис. 4. Залежність життєздатності (кількості колонієутворювальних одиниць) регідратованої після ліофілізації бактеріальної культури *L. plantarum* від концентрації срібла, доданого у вигляді композитного матеріалу на основі цієї ж культури при ліофілізації. 1 — розведення у $1 \cdot 10^{-4}$ кл/мл, 2 — розведення у $1 \cdot 10^{-3}$ кл/мл.⁴

лят методом оцінки життєздатності клітин із включенням вітального барвника трипанового синього представлено в табл. 1.

Так, за концентрації НБК у $2,5 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл показано 100% виживаність еукаріотичних тестових клітин, а досягнути 50% загибелі клітин лінії MDBK (параметер цитотоксичності IC_{50}) у зазначеному концентраційному діапазоні не вдалося. Виконані дослідження щодо оцінки безпеки НБК свідчать про низькі рівні цитотоксичного впливу досліджуваного препарату у діапазоні ефективних для ліофілізації пробіотичних лактобацил концентрацій.

Результати тестування генотоксичності НБК на тестових клітинах MDBK методом ДНК-комет у лужних умовах представлено в табл. 2. З наведених результатів тестувань генотоксичності *in vitro* видно, що всі досліджені зразки НБК є негенотоксичними в

ТАБЛИЦЯ 1. Цитотоксичність (% живих клітин) НБК для еукаріотичних клітин лінії MDBK.⁵

Концентрація нанобіокомпозиту AgНЧ	% живих клітин
$2,5 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл,	98 ± 1
$5,0 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл,	95 ± 1
$10,0 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл,	94 ± 2
$15,0 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл,	94 ± 1
$20,0 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл,	94 ± 1
$40,0 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл	94 ± 2

Примітка: результати вірогідні, $p < 0,05$.

ТАБЛИЦЯ 2. Таблиця генотоксичності НБК для еукаріотичних клітин лінії MDBK.⁶

Препарат/контроль	Показник генотоксичності, $I_{\text{ДНК}}$	Висновок про генотоксичність
негативний контроль	$0,026 \pm 0,001$	негенотоксичний
позитивний контроль	$3,25 \pm 0,02$	генотоксичний
$2,5 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл	$0,026 \pm 0,002$	негенотоксичний
$5,0 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл	$0,026 \pm 0,001$	негенотоксичний
$10,0 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл	$0,027 \pm 0,002$	негенотоксичний
$15,0 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл	$0,027 \pm 0,002$	негенотоксичний
$20,0 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл	$0,029 \pm 0,001$	негенотоксичний
$40,0 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл	$0,029 \pm 0,001$	негенотоксичний

Примітка: результати вірогідні, $p < 0,05$.

дослідженому інтервалі концентрацій.

В літературі обговорюються різні механізми впливу наночастинок срібла на еукаріотичні та прокаріотичні клітини, що супроводжується інактивацією їх [5]. Це може бути пряма взаємодія AgHЧ з бактеріяльною клітинною мембраною із наступною її деформацією, пошкодженням і утворенням комплексів з компонентами всередині клітин. Також можлива взаємодія AgHЧ з тіоловими групами, що входять до складу протеїнів з утворенням активних сполук Оксигену. Ще один механізм передбачає вивільнення йонів Ag^+ , які інгібують респіраторні ензими та тіолові групи вітальних протеїнів, порушуючи ДНК-реплікацію.

Однак до цього часу не зовсім зрозумілий механізм стимулювальної дії ультрамалих концентрацій AgHЧ . Є окремі дослідження про вплив малих концентрацій йонів Аргентуму й інших важких металів, зокрема, на енергетичні характеристики бактерій. Так, в роботі [19] встановлено екстремальне підвищення електрокінетичного та трансмембранного потенціалу бактерій *Pseudomonas fluorescens* під впливом малих концентрацій слабо дисоційованих комплексів $\text{NaAg}(\text{CN})_2$ і $\text{Na}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$. В роботі [20] також було встановлено стимулювальну дію надмалих концентрацій хемічно синтезованих AgHЧ , розмір яких становив 30 нм. Ефект стимулювання антимікробних властивостей пробіотика *L. plantarum* добавкою нанополісахариду пуллалан фталилу встановлено в роботі [21]. Він поліпшує антибактеріальні властивості проти поширеного патогена домашніх тварин *Escherichia coli* K99. Такий механізм пов'язують з проникненням нанополісахариду в клітину шляхом ендоцитозу та додатковим виробленням плантарицину — природнього поліпептиду з антимікробними властивостями.

Можна припустити, що наявність у клітини системи активного транспорту таких токсичних йонів як Аргентум і Купрум уможливорює їй за певних концентрацій йону блокувати його надходження до клітини та підтримувати значення трансмембранного потенціалу, достатнє для збереження життєдіяльності. Тобто можна говорити про адаптаційний механізм захисту. Не можна виключати, що клітина однойменного пробіотика, наповнена ультрадисперсним сріблом, може виконувати також захисну роль, виступаючи у ролі сорбенту для ліофілізованих немодифікованих клітин пробіотика. Наночастинки срібла можуть виступати й у якості протекторів і стимуляторів фізіолого-біохімічних показників клітин мікроорганізмів за умов стресу ліофілізації та довготривалого їх зберігання. В роботі [22] було встановлено подібний характер впливу на процеси гідролізу АТР наночастинок золота чи то срібла певних дискретних розмірів.

Можливим застосуванням встановленого нами ефекту може

бути підвищення життєздатності ліофілізованих клітин *L. plantarum* при додаванні ультрамалих добавок НБК на основі цієї ж культури, що містять біогенне ультрадисперсне срібло. Ймовірно, роль дослідженого НБК зумовлено його пробіотичними властивостями, адже, крім біогенного ультрадисперсного срібла, даний композит містить фрагменти бактеріяльних клітин, котрі слугують джерелом поживних речовин для регідратованих пробіотичних бактерій. З великою вірогідністю можна стверджувати, що досліджений НБК може бути використаний як в ролі активатора фізіологічних процесів ліофілізованих мікробних клітин, так і в ролі протектора пробіотичних мікроорганізмів при ліофілізації та довготривалому зберіганні пробіотичних препаратів.

4. ВИСНОВКИ

НБК на основі клітин *L. plantarum* і ультрадисперсних частинок срібла в концентраційному діапазоні срібла $(2,5-40) \cdot 10^{-5}$ мкг/мл не викликає загибелі клітин лінії MDBK, а отже, він є безпечним і біосумісним для тварин і людини за показником цитотоксичності, визначеним методом включення вітального барвника трипанового синього.

Досліджений НБК є біобезпечним за показником генотоксичності у всьому діапазоні ефективних концентрацій для ліофілізації пробіотичних *L. plantarum*.

Ліофілізований НБК на основі клітин *L. plantarum* і AgНЧ сприяє більше ніж трикратному збільшенню числа колоній для зразків, які містили наночастинки в інтервалі концентрацій, близьких до $8,0 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл за вмістом срібла.

Істотне підвищення життєздатності ліофілізованих клітин *L. plantarum* при додаванні ультрамалих добавок НБК на основі цієї ж культури, що містять біогенне ультрадисперсне срібло, може бути використано при виготовленні пробіотиків на основі лактобактерій.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. M. Henriques, *Is It Worth Taking Probiotics After Antibiotics?*. BBC Future. <https://www.bbc.com/future/article/20190124>.
2. *Metodychni Rekomendatsii 'Vykorystannya Biobezpechnykh Nanochastynok Metaliv u Skladi Metalovmisnykh Probiotyktiv dlya Pidvyshchennya Yikh Efektyvnosti* [Methodical Recommendations 'Using of Biosafe Nanoparticles into Composition with Metal-Containing Probiotics for Increasing of Their Efficiency'] (Kyiv: Public Veter. and Fito. Service of Ukraine: 2010) (in Ukrainian).
3. Y. Park, Y. N. Hong, A. Weyers, Y. S. Kim, and R. J. Linhardt, *IET*

- Nanobiotechnol.*, **5**, No. 3: 69 (2011); <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2010.0033>.
4. L. Sintubin, W. Verstraete, and N. Boon, *Biotechnol. Bioeng.*, **109**, No. 10: 2422 (2012); <https://doi.org/10.1002/bit.24570>.
5. M. Rai, K. Kon, A. Ingle, N. Duran, S. Galdiero, and M. Galdiero, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **98**: 1951 (2014); <https://doi.org/10.1007/s00253-013-5473-x>.
6. I. S. Chekman, A. M. Serdyuk, Yu. I. Kundiev, and I. M. Trakhtenberg, *Dovkillya ta Zdorov'ya*, **48**, No. 1: 3 (2009).
7. S. Ahmad, S. Munir, N. Zeb, A. Ullah, B. Khan, J. Ali, M. Bilal, M. Omer, M. Alamzeb, S. M. Salman, and S. Ali, *Int. J. Nanomedicine*, **14**: 5087 (2019); <https://doi.org/10.2147/IJN.S200254>.
8. S. Sanyasi, R. K. Majhi, S. Kumar, M. Mishra, A. Ghosh, and M. Suar, *Sci. Rep.*, **6**: 24929 (2016); <https://doi.org/10.1038/srep24929>.
9. I. M. Trakhtenberg, V. M. Kovalenko, N. V. Kokshareva, P. G. Zhminko, *Alternatyvni Metody i Test Systemy. Likarska Toksykologiya* [Alternative Methods and Test Systems. Medical Toxicology] (Ed. I. M. Trakhtenberg) (Kyiv: Avitsena: 2008) (in Ukrainian).
10. *Methods in Molecular Biology. Vol. 203. In Situ Detection of DNA Damage: Methods and Protocols* (Ed. V. V. Didenko) (Humana Press: 2002).
11. V. I. Podolska, O. Yu. Voitenko, O. G. Savkin, N. I. Grishchenko, Z. R. Ulberg, and L. M. Yakubenko, *Nanostrukt. Materialoved.*, **1**: 64 (2014) (in Ukrainian).
12. *Metodychni Rekomendatsii 'Otsinka Bezpeky Likarskykh Nanopreparativ'* [Methodical Recommendations 'Assessment of Nanomedicines Safety'] (Kyiv: Min. of Health of Ukraine, State Expert Centre: 2013) (in Ukrainian).
13. S. H. Madin and N. B. Darby, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **98**: 574 (1958); P. Nanni, C. De Giovanni, P. L. Lollini, G. Nicoletti, and G. Prodi, *J. Natl. Cancer Inst.*, **76**: 87 (1986).
14. B. A. Shenderov, *Meditinskaya Mikrobnaya Ekologiya i Funktsionalnoye Pitanie. Tom 3. Probiotiki i Funktsionalnoye Pitanie* [Medical Microbial Ecology and Functional Nutrition. Vol. 3. Probiotics and Functional Nutrition] (Moscow: Grant: 2001) (in Russian).
15. U. V. Sleytr, P. Messner, D. Pum, and M. Sara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, No. 8: 1034 (1999); [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990419\)38:8<1034::AID-ANIE1034>3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990419)38:8<1034::AID-ANIE1034>3.0.CO;2-%23).
16. A. Ahmad, P. Mukherjee, S. Senapati, and D. Mandal, *Colloid. Surf. B.*, **28**, No. 4: 313 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0927-7765\(02\)00174-1](https://doi.org/10.1016/S0927-7765(02)00174-1).
17. L. Sintubin, W. D. Windt, J. Dick, J. Must, D. van der Ha, and N. Boon, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **84**, No. 4: 741 (2009); <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2032-6>.
18. V. N. Shilov, E. Yu. Voitenko, L. G. Marochko, and I. Podol'skaya, *Colloid J.*, **72**, No. 1: 125 (2010); <https://doi.org/10.1134/S1061933X10010138>.
19. V. I. Podol'skaya, L. N. Yakubenko, and Z. R. Ulberg, *Colloid J.*, **63**, No. 4: 453 (2001); <https://doi.org/10.1023/A:1016706022104>.
20. S. M. Dybkova, *Visnyk Problem Biologii ta Medytsyny*, **3**: 223 (2010) (in Ukrainian).
21. L. Hong, W.-S. Kim, S.-M. Lee, S.-K. Kang, Y.-J. Choi, and C.-S. Cho,

Front. Microbiol., **10**: 142 (2019);
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00142>.

22. M. E. Roman'ko, L. S. Reznichenko, T. G. Gruzina, S. M. Dybkova, Z. R. Ulberg, V. O. Ushkalov, and A. M. Golovko, *Ukr. Biokhim. Zhurn.*, **81**, No. 6: 70 (2009) (in Ukrainian).

*F. D. Ovcharenko Institute for Biocolloid Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
42 Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. *a*—SEM images of *L. plantarum* cells after treatment; *б*—TEM images of the *L. plantarum* cell wall fragment (with scale of 50 nm).

² Fig. 2. EDS spectrum recorded from thin layer of the dried NBC.

³ Fig. 3. Normalized absorption spectra of the NBC water suspension synthesized at AgNO₃ precursor concentration of 0.10 (1) and 0.05 mmole/L (2), respectively.

⁴ Fig. 4. Dependence of viability (quantity of colony forming units) of the rehydrated bacterial culture *L. plantarum* on silver concentration added before lyophilisation in the form of composite material based on the same culture. 1—dilution 1·10⁻⁴ cell /mL; 2—dilution 1·10⁻³ cell/mL.

⁵ TABLE 1. NBC cytotoxicity (% of living cells) for eukaryotic cells' line MDBK.

⁶ TABLE 2. Table of NBC genotoxicity for eukaryotic cells' line MDBK.

PACS numbers: 81.16.Fg, 82.39.Jn, 87.16.dp, 87.16.dr, 87.16.Tb, 87.19.Ff, 87.64.kv

Активация рецептора холода и ментола TRPM8 улучшает посттравматическое восстановление *muscle soleus* крысы при фуллереновой терапии

Д. Н. Ноздренко¹, Т. Ю. Матвиенко¹, О. В. Выговская², В. Н. Сорока¹,
Е. И. Богущкая¹, Н. Е. Нурищенко¹, Ю. И. Прилуцкий¹, А. В. Жолос¹

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64,
01601 Киев, Украина

²Национальный медицинский университет им. А. А. Богомольца,
бульв. Тараса Шевченко, 13,
01601 Киев, Украина

Исследованы биомеханические параметры *muscle soleus* крыс на протяжении первых трёх суток развития посттравматического синдрома, вызванного разрушением мышечных клеток посредством компрессии. В качестве терапевтических агентов были применены инъекции антиоксиданта C₆₀-фуллерена и селективного агониста TRPM8-каналов — ментола. Инъекции водного коллоидного раствора C₆₀-фуллерена (концентрацией 1 мг/кг) в повреждённую мышцу улучшали её сократительную функцию на 25–30%. Применение комплексных инъекций C₆₀-фуллерена и ментола (концентрацией 1 мкг/кг) улучшало этот показатель дополнительно на 17–19%, одновременно стабилизируя уменьшение мышечной силы, наблюдаемое на протяжении всего эксперимента. Выявленный синергизм действия ментола и водного раствора C₆₀-фуллерена на посттравматический процесс восстановления функции скелетной мышцы открывает новые перспективы для клинического применения такой комбинированной терапии.

Досліджено біомеханічні параметри *muscle soleus* щурів упродовж перших трьох діб розвитку посттравматичного синдрому, викликаного руйнуванням м'язових клітин внаслідок компресії. Як терапевтичні агенти, було застосовано ін'єкції антиоксиданта C₆₀-фуллерену та селективного агоніста TRPM8-каналів — ментолу. Ін'єкції водного колоїдного розчину C₆₀-фуллерену (концентрацією у 1 мг/кг) у пошкоджений м'яз поліпшували його скоротливу функцію на 25–30%. Застосування комплексних ін'єкцій C₆₀-фуллерену та ментолу (концентрацією у 1 мкг/кг) поліпшувало цей показник додатково на 17–19%, одночасно

стабілізуючи зменшення м'язової сили, яке спостерігали упродовж усього експерименту. Виявлений синергізм дії ментолу та водного розчину C_{60} -фуллерену на посттравматичний процес відновлення функції скелетного м'яза відкриває нові перспективи для клінічного застосування такої комбінованої терапії.

The biomechanical parameters of *muscle soleus* of rats during the first 3 days of development of the posttraumatic syndrome caused by destruction of muscle cells by means of the mechanical compression are studied. Injections of both C_{60} fullerene antioxidant and menthol, which is the selective agonist of TRPM8 cold receptors, are used as therapeutic agents. Injections of an aqueous colloidal solution of C_{60} fullerene (at concentration of 1 mg/kg) into the damaged muscle improve its contractile function by 25–30%. Application of combined injections of C_{60} fullerene and menthol (at concentration of 1 mkg/kg) improve this indicator by an extra 17–19%, while stabilizing the decrease in muscle strength observed throughout all experiments. The revealed synergy effect of menthol and aqueous solution of C_{60} fullerene on posttraumatic process of restitution of skeletal muscle function opens up new prospects for the clinical application of such a combined therapy.

Ключевые слова: *muscle soleus*, мышечное сокращение, мышечная травма, C_{60} -фуллерен, ментол, терапия.

Ключові слова: *muscle soleus*, м'язове скорочення, м'язова травма, C_{60} -фуллерен, ментол, терапія.

Keywords: *muscle soleus*, muscular contraction, muscle injury, C_{60} fullerene, menthol, therapy.

(Получено 9 ноября 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Механические повреждения являются наиболее распространённым типом повреждений скелетных мышц, которые подразделяются на такие разновидности: растяжение, ушиб и разрыв. Первые два из них не представляют собой серьёзной угрозы потери контроля над функционированием мышцы. Однако разрыв мышечных тканей, особенно в тяжёлых его формах, без соответствующего лечения может проявиться как фатальная патология, приводящая к полной или частичной инвалидности или даже смерти пациента.

Для всех мышечных травм характерна общая особенность — способность восстанавливаться, независимо от причины травмы, посредством процесса, называемого воспалительной реакцией. Эта реакция является приспособительной функцией организма и

направлена на деструкцию агента, вызвавшего этот процесс, и восстановление повреждённой ткани.

Эта реакция тканей на действие повреждающего фактора включает несколько фаз, таких как альтерация (стадия начала воспаления), экссудация (выход плазмы и клеток крови из сосудов в ткани и органы) и пролиферация (стадия восстановления). Одновременно возникают сосудистые реакции — кратковременные спазмы, артериальная и венозная гиперемия. Известно также, что воспалительные реакции являются следствием генерации в повреждённых тканях большого количества свободнорадикальных агентов, запускающих каскад патологических реакций, направленных, в первую очередь, на разрушении целостности мембран клеток.

Следует отметить, что своевременная терапия на ранних сроках возникновения мышечных травм в состоянии оптимизировать процесс регенерации и заживления скелетных мышц и, таким образом, предупредить развитие серьёзных посттравматических осложнений, а также способствовать ускорению их полного посттравматического восстановления.

Антиоксидантная терапия основана на том, что молекулы антиоксиданта нейтрализуют свободные радикалы в местах патологии. При этом определить оптимальную дозу антиоксиданта для лечения конкретного патологического процесса достаточно сложно. Известно, что одна молекула C_{60} -фуллере́на способна присоединять 34 метильных радикала [1]. Применение фуллереновой терапии значительно уменьшает уровень свободнорадикальных агентов на начальных стадиях развития мышечных патологий и приводит к существенным положительным результатам [2, 3]. Полученные данные являются перспективными для использования C_{60} -фуллере́на, как мощного антиоксиданта, при мышечной травме. Однако ранее проведённые исследования касались относительно не тяжёлых мышечных патологий. Мышечная травма с разрывом мышечных тканей является тяжелейшей мышечной патологией, осложнённой болевой симптоматикой высокого уровня. Поэтому применение только фуллереновой терапии, по нашему мнению, не является достаточным для адекватной модели предстоящего лечения.

В последнее время внимание исследователей все больше привлекают катионселективные рецепторами управляемые и сенсорные каналы суперсемейства TRP (Transient Receptor Potential) как терапевтические мишени для коррекции различных патологических состояний [4]. Такой интерес обусловлен тем, что разные изоформы TRP-каналов задействованы в целом спектре ключевых сенсорных и эффекторных процессов [5, 6]. В данной работе в качестве дополнительного агента при фуллереновой терапии

мышечной травмы был использован ментол — селективный активатор рецептора холода TRPM8. TRPM8 экспрессирован в разных тканях, в том числе и в мышцах [7]. Ранее было показано, что ментол, как активатор TRPM8-канала, обеспечивает значительное уменьшение болевых проявлений, связанных с мышечными травмами [8]. Он улучшает энергетический метаболизм и повышает выносливость скелетной мышцы, что предполагает его терапевтическое применение для профилактики и лечения миотических заболеваний [9]. Кроме того, активация TRPM8 оптимизирует тонус сосудов и, соответственно, улучшает снабжение тканей кровью [10], а также оказывает противовоспалительное действие [11].

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили на 30 крысах-самцах линии Wistar в возрасте 3 месяца, весом 170 ± 5 г. Анестезию животных проводили внутрибрюшным введением нембутала (40 мг/кг). Мышечную травму вызывали, сжимая мышцу на 1 мин зажимом с давлением $3,5 \text{ кг/см}^3$ [12]. Подготовка эксперимента также включала канюлирование (*a. carotis communis sinistra*) для ввода фармакологических препаратов и измерения давления, трахеотомию и ламинэктомию на уровне поясничного отдела спинного мозга. Камбаловидную мышцу крысы (*muscle soleus*) освобождали от окружающих тканей. В дистальной части перерезали её сухожильную часть. Для модулированной стимуляции эфферентов в сегментах L7–S1 перерезали вентральные корешки в местах их выхода из спинного мозга. Стимуляцию эфферентов в сегментах L7–S1 осуществляли электрическими импульсами длительностью 2 мс, сформированными с помощью АЦП-генератора импульсов через платиновые электроды. Силу сокращения мышцы измеряли с помощью тензометрических датчиков. Характеристики стимулирующего сигнала задавали программно и передавали из комплекса АЦП–ЦАП на генератор. Контроль внешней нагрузки на мышцу осуществляли с помощью системы механостимуляторов. Возмущения нагрузки проводили линейным электромагнитным двигателем [13].

Чтобы вызвать мышечное утомление использовали десятиминутные серии электрической стимуляции частотой 1 Гц. Сила тока, при которой мышца начинала сокращаться, считалась пороговой; дальнейшая стимуляция выполнялась с силой 1,3–1,4 порога [14].

Для получения водного раствора C_{60} -фуллеренов (C_{60} ФВР) был использован метод, основанный на переводе этих углеродных наноструктур из толуола в воду с последующей обработкой ультра-

тразвуком [15, 16]. Полученный C_{60} ФВР является типичным коллоидный раствором, содержащим как одиночные молекулы C_{60} ($\cong 0,7$ нм), так и их наноагрегаты размером 1,2–100 нм [17, 18]. Кроме того, C_{60} ФВР оказался стабильным на протяжении 12 месяцев при температуре $+4^{\circ}\text{C}$ и даже при комнатной температуре в течение 8 месяцев.

Ментол и C_{60} ФВР вводили внутримышечно в одинаковой концентрации 1 мг/кг на 1 кг веса животного.

Важно отметить, что в соответствии с нашими предыдущими исследованиями C_{60} ФВР не проявляют никаких токсических эффектов в системах *in vitro* (по крайней мере, при низких концентрациях) [19], а его максимальная переносимая доза составляет 721 мг/кг при внутрибрюшинном введении мышам [20].

Статистическую обработку результатов измерения проводили методами вариационной статистики с помощью программного обеспечения Origin 9.4. Проводили не менее 5–6 повторов для каждого измерения.

В работе проведён анализ развития усталостных процессов при развитии исследуемой патологии при применении 1 Гц-безрелаксационной стимуляции. Оценку развития усталости проводили методом расчётов временных интервалов при достижении 50% и 25% уровней силовых ответов при стимуляционных раздражениях. Следует отметить, что в контрольных значениях изменения этого показателя имело длительные (несколько часов) временные рамки. При применении на контрольных животных ментола, C_{60} ФВР и их совместных инъекций показатели развития усталостных процессов не имели достоверного отличия от контрольных значений.

Интегрированная мощность мышечного сокращения, рассчитанная как площадь под силовой кривой, является физиологическим аналогом работоспособности мышцы при применённых стимуляционных пулах. Анализ этого параметра позволил оценить особенности формирования мышечной активности в системе равновесия «реакция силы сокращения–внешняя нагрузка».

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Применённый нами синдром раздавливания (*Crush Syndrome* (CS)) — системное проявление разрушения мышечных клеток, вызванное компрессией, провоцирующее высвобождение компонентов клетки (креатинкиназы, молочной кислоты и миоглобина и др.) во внеклеточную жидкость, как фактор мышечной травмы, выявил значительное уменьшение силовой реакции мышцы с прогрессирующей временной симптоматикой (рис. 1). Уменьшение интегрированной мощности мышечного сокращения состави-

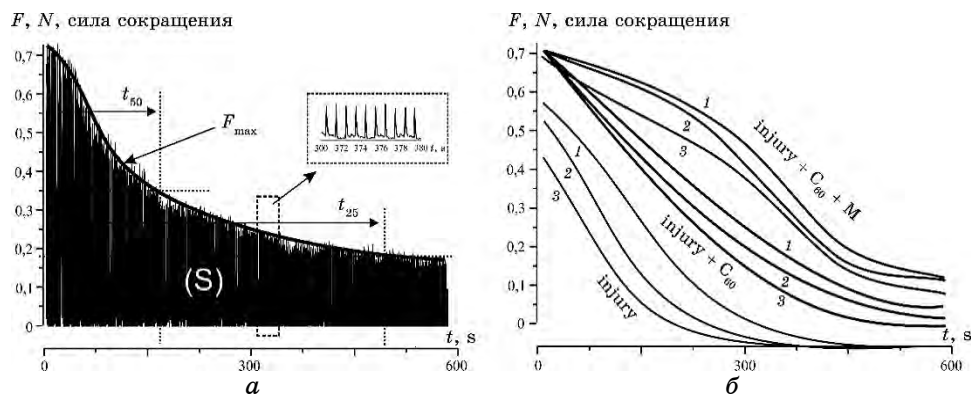


Рис. 1. Кривые генерации силы сокращения *muscle soleus*, вызванные стимуляционным раздражением частой 1 Гц и длительностью 600 с: *a* — анализируемые маркёры развития усталостных процессов; *б* — кривые максимальных силовых ответов мышцы при применении терапевтических агентов (C_{60} -фуллереина (C_{60}) и ментола (М)); F_{max} — максимальный силовой ответ мышцы; (S) — интегрированная мощность мышечного сокращения; t_{50} и t_{25} — время достижения 50% и 25% от исходной амплитуды мышечной силы; 1, 2, 3 — кривые максимальных силовых ответов на 1-е, 2-е и 3-и сутки после мышечной травмы; injury, injury + C_{60} , injury + C_{60} + M — травма, травма на фоне инъекций C_{60} и C_{60} с М соответственно.¹

ло $46\% \pm 0,6$, $31\% \pm 0,8$ и $15\% \pm 1,2$ от контрольных значений на 1, 2 и 3 сутки после травмы, соответственно. Время падения максимальных силовых показателей на 50% составило $100 \pm 1,7$, $78 \pm 1,3$ и $54 \pm 2,1$ с, а на 25% — $121 \pm 0,8$, $107 \pm 1,1$ и $78 \pm 2,3$ с на 1, 2 и 3 день после травмы, соответственно (рис. 2). Временной анализ заживления травмы икроножной мышцы показал, что полная регенерация происходит через 3–5 дней после травмы [21]. Вследствие этого анализ биомеханических показателей сокращения после трёх суток после травмы включал бы в себя различные стадии регенеративных восстановительных процессов и препятствовал адекватному анализу полученных результатов.

Применение инъекции C_{60} -фуллереина существенно улучшало динамику сократительного процесса повреждённой мышцы. Так, уменьшение интегрированной мощности составило $63\% \pm 1,6$, $58\% \pm 1,9$ и $42\% \pm 2,3$ от максимальных значений силы на 1-й, 2-й и 3-й день после травмы, что на $27\text{--}30\% \pm 2,9$ меньше, чем для повреждённой мышцы без его применения (рис. 1). Время достижения максимальных силовых показателей 50% уровня от первоначальных значений составило 256 ± 11 , 321 ± 9 и 211 ± 5 с, а 25% уровня — 325 ± 9 , 301 ± 7 и 276 ± 6 с на 1-й, 2-й и 3-й день после травмы соответственно (рис. 2), что на $30\text{--}32\% \pm 1,4$ боль-

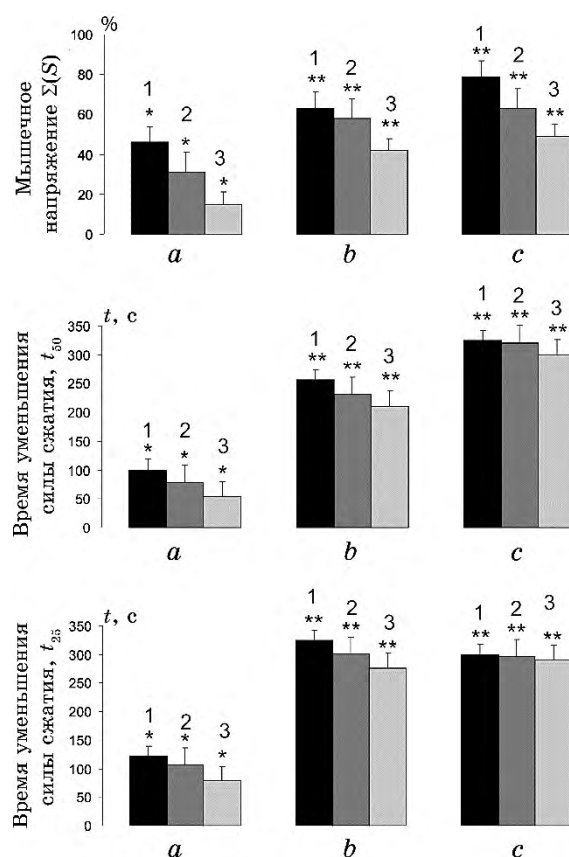


Рис. 2. Биомеханические параметры мышечной усталости посттравматической мышцы при применении терапевтических агентов: *a*, *b* и *c* — травма, травма на фоне инъекций C_{60} -фуллерена и C_{60} -фуллерена с ментолом, соответственно. * $p < 0,05$; ** $p < 0,05$ относительно группы *a*.²

ше, чем для травмированной мышцы (контроль). Таким образом, эти данные свидетельствуют о значительной положительной динамике терапевтического применения C_{60} ФВР. Однако следует отметить, что данная терапия не приводит к существенным биомеханическим изменениям в характере протекания сократительных процессов. По нашему мнению, инактивация возникших свободных радикалов C_{60} -фуллеренами снижает уровень тяжести травмы в мышце на 25–30%, что, хоть и является положительным моментом применённой терапии, не обеспечивает существенного прогресса в процессе полного восстановления мышечных функций.

Большие различия в отношении тяжести травмы и поражённой группы мышц, а также неспецифичность сообщаемых симптомов

усложняют исследования, направленные на поиск подходящего лечения мышечных травм. Поэтому, чтобы увеличить шансы найти эффективное лечение, важно понять механизмы, присущие этому типу повреждений скелетных мышц, а также клеточные процессы, участвующие в заживлении мышц после ушиба. Возможно, наиболее важным из этих процессов является воспаление как последовательный и длительный системный ответ.

Воспалительный ответ зависит от двух факторов, а именно степеней физического повреждения и васкуляризации мышц во время травмы. Тем не менее, длительное противовоспалительное лечение не обязательно является эффективным для ускорения заживления, на что указывают различные исследования по терапии мышечных травм [22]. Из-за целого ряда этических факторов исследования воспалительного ответа тканей человека на травму ограничены, но экспериментальные модели на животных дают достаточно полную информацию для изучения повреждения мышц и их регенерации. Однако методы, используемые в настоящее время для индукции механических повреждений, значительно различаются с точки зрения инвазивности, инструментов, используемых для индуцирования повреждения, группы мышц, выбранной для повреждения и сократительного статуса мышцы. Все это оказывает влияние на иммунные или цитокиновые реакции, что, безусловно, затрудняет интерпретацию полученных результатов.

Ранняя фаза восстановления механической мышечной травмы характеризуется пересекающимися процессами воспаления и возникновением вторичных повреждений. Хотя проникновение нейтрофилов было названо одной из причин увеличения воспалительного процесса, отсутствуют чёткие доказательства в поддержку этого утверждения. Было показано, что макрофаги, хотя и являются частью воспалительного ответа, играют важную роль в восстановлении, а не в усугублении вторичного повреждения [21]. Главную роль в инициации воспалительных реакций играет каскадное, прогрессирующее увеличение свободнорадикальных компонентов. Способность C_{60} -фуллерена эффективно нейтрализовать свободные радикалы [1–3, 22–24], по нашему мнению, является основной причиной полученных позитивных результатов применённой терапии.

Следует также отметить, что в процессе развития воспалительной реакции мышцы на травматическое повреждение в зоне первичной альтерации интенсивность метаболизма снижена вследствие нарушения функций клеток, а в зоне вторичной альтерации — повышена за счёт обмена углеводов (в том числе гликолиза полисахаридов). Также повышается потребление кислорода и выделение углекислоты. В этом случае потребление кислорода превышает выделение углекислоты, поскольку окисление не все-

гда проходит до окончательного образования углекислого газа (нарушение цикла Кребса). Это приводит к накоплению в зоне воспаления недоокислённых продуктов обмена, которые могут инактивироваться C_{60} -фуллеренами, оптимизируя процессы восстановления мышцы на этой стадии воспалительного процесса [3, 22].

Анализ функции рецептора холода TRPM8 и его экспрессии подтвердил существование тесной связи его активации с сенсорными реакциями нейронов, ответственными за вызывание острой или постоянной боли. Биофизическая и фармакологическая характеристика этих каналов обеспечила техническую основу для разработки новых классов обезболивающих препаратов [25]. Считается, что погружение в холодную воду (холодовая активация канала TRPM8) после тренировки снижает мышечную усталость и болезненность и, таким образом, является часто используемым методом восстановления после тренировки [26]. При исследовании функциональной, морфологической и молекулярной адаптации скелетной мышцы к силовым тренировкам при десятиминутном погружении её в холодную воду и активном восстановлении после каждой тренировки также выявили значительное увеличение мышечной силы [27].

В тоже время показано, что холодная терапия не снижает скорость ресинтеза гликогена в мышцах во время посттравматического восстановления [28]. Кроме того, местное охлаждение тканей снижает отёк и воспалительную реакцию и может быть полезным для уменьшения воспалительного ответа без ингибирования кровотока после контузии скелетной мышцы [29].

Терапевтическое действие ментола подтверждается рядом исследований. Так, на ранних стадиях травмы мягких тканей обычно лечат ледяным или ментоловым гелем. В нескольких исследованиях сравнивали влияние этих методов терапии на кровоток и мышечную силу. В частности, было показано, что ментол обладает более быстродействующим и кратковременным эффектом, снижающим кровоток [30]. Применение окклюзионного пластыря, содержащего 3% ментола, для лечения слабой и умеренной мышечной боли на 208 пациентах выявило значительное облегчение боли по сравнению с пациентами, получавшими плацебо [31]. Результаты использования геля на основе ментола 197 амбулаторными пациентами показали, что время возобновления функциональной активности сокращалось, как правило, на 2–6 дней при повреждениях мышечной ткани средней степеней тяжести [32]. В то же время повышение температуры конечностей или всего тела крыс значительно ухудшило их выживаемость. Обнаружено гораздо более низкую выживаемость у животных на уровне 0–10%, у которых задние конечности прогревались во

время CS-компрессии [33].

Показано, что в посттравматической мышце, на стадии альтерации, на месте повреждения происходит локальное расширение сосудов, вследствие чего увеличивается кровоснабжение, замедляется кровоток и, как следствие, имеет место локальное повышение температуры. Увеличение проницаемости стенки капилляров ведёт к выходу лейкоцитов, макрофагов и жидкой части крови (плазмы) в месте повреждения — отёк, который в свою очередь, сдавливая нервные окончания, вызывает боль. Недавние исследования показывают, что неселективные катионные каналы TRPM млекопитающих (TRPM1-8) экспрессируются в эндотелии и гладких мышцах сосудов. При активации этих каналов увеличивается проницаемость мембраны к натрию, калию, кальцию и магнию, возникает деполяризация мембраны и, таким образом, изменяется сосудистый тонус. Активация рецептора холода TRPM8 ментолом регулирует тонус сосудов, оптимизируя их нормальное физиологическое состояние и кровоток [10, 34].

Возможно, на полученные нами эффекты влияет и эта особенность действия ментола, что подтверждает необходимость проведения дальнейших исследований. Таким образом, полученные эффекты относительно терапевтического действия ментольных инъекций в травмированную мышцу можно описать как минимум четырьмя составляющими: уменьшением болевой симптоматики, уменьшением воспалительных реакций (вероятно, синергически с аналогичным действием C₆₀-фуллеренов), улучшением метаболических реакций и изменением сосудистого тонуса.

Выявленный синергизм терапевтического действия ментола и C₆₀ФВР на посттравматический процесс восстановления скелетной мышцы требует его дальнейшего детального исследования с целью проведения клинических испытаний.

ПРИЗНАТЕЛЬНОСТЬ

Авторы выражают благодарность МОН Украины за финансовую поддержку (грант № 19БФ036-01).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. J. Krustic, E. Wasserman, P. N. Keizer, J. R. Morton, and K. F. Preston, *Science*, **254**, No. 5035: 1183 (1991); doi: 10.1126/science.254.5035.1183.
2. D. N. Nozdrenko, K. I. Bogutska, O. Yu. Artemenko, N. Ye. Nurishchenko, and Yu. I. Prylutskyi, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **16**, No. 4: 745 (2018).
3. S. Y. Zay, D. A. Zavodovskyi, K. I. Bogutska, D. N. Nozdrenko, and Yu. I. Prylutskyi, *Fiziol. Zh.*, **62**, No. 3: 66 (2016).

4. A. Dietrich, *Cells*, **8**, No. 5: 413 (2019); doi: 10.3390/cells8050413.
5. D. O. Dryn, M. I. Melnyk, L. Al. Kury, Yu. I. Prylutsky, U. Ritter, and A. V. Zholos, *Cell. Signal.*, **43**: 40 (2018); doi: 10.1016/j.cellsig.2017.12.003.
6. M. I. Melnyk, I. V. Ivanova, D. O. Dryn, Yu. I. Prylutsky, V. V. Hurmach, M. Platonov, L. T. Al. Kury, U. Ritter, A. I. Soloviev, and A. V. Zholos, *Nanomed.: NBM*, **19**: 1 (2019).
7. C. Kunert-Keil, F. Bisping, J. Krüger, and H. Brinkmeier, *BMC Genomics*, **7**: 159 (2006); doi:10.1186/1471-2164-7-159.
8. Y. Higashi, T. Kiuchi, and K. Furuta, *Clin. Ther.*, **32**, No. 1: 34 (2010); doi: 10.1016/j.clinthera.2010.01.016.
9. C. Li, J. Li, X. Xiong, Y. Liu, and et al., *Gene*, **641**: 111 (2018); doi: 10.1016/j.gene.2017.10.045.
10. C. D. Johnson, D. Melanaphy, A. Purse, S. A. Stokesberry, P. Dickson, and A. V. Zholos, *Am. J. Physiol. Heart Circ. Physiol.*, **296**: H1868 (2009), doi: 10.1152/ajpheart.01112.2008.
11. X.-P. Wang, X. Yu, X.-J. Yan, F. Lei, Y.-S. Chai, J.-F. Jiang, Z.-Y. Yuan, D.-M. Xing, and L.-J. Du, *Scientific Reports*, **7**: 45155 (2017); doi: 10.1038/srep45155.
12. Jd. Souza and C. Gottfried, *J. Electromyogr. Kinesiol.*, **23**, No. 6: 1253 (2013); doi: 10.1016/j.jelekin.2013.07.009.
13. O. M. Khoma, D. A. Zavodovs'kyi, D. N. Nozdrenko, O. V. Dolhopolov, M. S. Miroshnychenko, and O. P. Motuziuk, *Fiziol. Zh.*, **60**, No. 1: 34 (2014).
14. D. N. Nozdrenko, S. M. Berehovyi, N. S. Nikitina, T. V. Beregova, and L. I. Ostapchenko, *Biomed. Research.*, **29**, No. 19: 3629 (2018).
15. A. Golub, O. Matyshevska, S. Prylutska, V. Sysoyev, L. Ped, V. Kudrenko, E. Radchenko, Yu. I. Prylutsky, P. Scharff, and T. Braun, *J. Mol. Liq.*, **105**, Nos. 2–3: 141 (2003).
16. P. Scharff, U. Ritter, O. P. Matyshevska, S. V. Prylutska, I. I. Grynyuk, A. A. Golub, Yu. I. Prylutsky, and A. P. Burlaka, *Tumori*, **94**, No. 2: 278 (2008).
17. V. V. Turov, V. F. Chahun, T. V. Krupskaya, V. N. Barvinchenko, S. V. Chahun, A. P. Ugnichenko, Yu. I. Prylutsky, P. Scharff, and U. Ritter, *Phys. Lett.*, **496**, Nos. 1–3: 152 (2010).
18. U. Ritter, Yu. I. Prylutsky, M. P. Evstigneev, N. A. Davidenko, V. V. Cherepanov, A. I. Senenko, O. A. Marchenko, and A. G. Naumovets, *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **23**, No. 6: 530 (2015).
19. M. Tolkachov, V. Sokolova, V. Korolovych, Yu. Prylutsky, M. Epple, U. Ritter, and P. Scharff, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, **47**, Nos. 2–3: 216 (2016).
20. S. V. Prylutska, A. G. Grebinyk, O. V. Lynchak, I. V. Byelinska, V. V. Cherepanov, E. Tauscher, O. P. Matyshevska, Yu. I. Prylutsky, V. K. Rybalchenko, U. Ritter, and M. Frohme, *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **27**, No. 9: 715 (2019).
21. T. Hurme, H. Kalimo, M. Lehto, and M. Järvinen, *Med. Sci. Sports Exerc.*, **23**, No. 7: 801 (1991).
22. D. M. Nozdrenko, D. O. Zavodovsky, T. Yu. Matvienko, S. Yu. Zay, K. I. Bogutska, Yu. I. Prylutsky, U. Ritter, and P. Scharff, *Nanoscale Res. Lett.*, **12**, No. 115 (2017); doi: 10.1186/s11671-017-1876-4.

23. I. V. Vereshchaka, N. V. Bulgakova, A. V. Maznychenko, O. O. Gonchar, Yu. I. Prylutsky, U. Ritter, W. Moska, T. Tomiak, D. M. Nozdrenko, I. V. Mishchenko, and A. I. Kostyukov, *Front. Physiol.*, **9**: 517 (2018); doi: 10.3389/fphys.2018.00517.
24. O. O. Gonchar, A. V. Maznychenko, N. V. Bulgakova, I. V. Vereshchaka, T. Tomiak, U. Ritter, Yu. I. Prylutsky, I. M. Mankovska, and A. I. Kostyukov, *Oxidative Med. Cell. Longevity*, **2018**, Article ID 2518676 (2018).
25. D. Julius, *Annu. Rev. Cell Dev. Biol.*, **29**: 355 (2013); doi: 10.1146/annurev-cell-bio-101011-155833.
26. N. G. Versey, S. L. Halson, and B. T. Dawson, *Sports Med.*, **43**, No. 11: 1101 (2013); doi: 10.1007/s40279-013-0063-8.
27. L. A. Roberts, T. Raastad, J. F. Markworth, V. C. Figueiredo, I. M. Egner, A. Shield, D. Cameron-Smith, J. S. Coombes, and J. M. Peake, *J. Physiol.*, **593**, No. 18: 4285 (2015); doi: 10.1113/JP270570.
28. W. Gregson, R. Allan, S. Holden, P. Phibbs, D. Doran, I. Campbell, S. Waldron, C. H. Joo, and J. Morton, *Med. Sci. Sports Exerc.*, **45**: 1174 (2013); doi: 10.1249/MSS.0b013e3182814462.
29. H. Lee, H. Natsui, T. Akimoto, K. Yanagi, N. Oshshima, and I. Kono, *Med. Sci. Sports Exerc.*, **37**, No. 7: 1093 (2005); doi: 10.1249/01.mss.0000169611.21671.2e.
30. R. Topp, L. Winchester, A. M. Mink, J. S. Kaufman, and D. E. Jacks, *J. Sport Rehabil.*, **20**, No. 3: 355 (2011).
31. Y. Higashi, T. Kiuchi, and K. Furuta, *Clin. Ther.*, **32**, No. 1: 34 (2010); doi: 10.1016/j.clinthera.2010.01.016.
32. J. W. Isbary and H. Zeller, *Fortschr. Med.*, **101**, No. 29: 1351 (1983).
33. T. Nakayama, M. Fujita, and M. Ishihara, *J. Surg. Res.*, **188**, No. 1: 250 (2014).
34. A. Zholos, C. Johnson, T. Burdyga, and D. Melanaphy, *Adv. Exp. Med. Biol.*, **704**: 707 (2011); doi: 10.1007/978-94-007-0265-3_37.

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64, Volodymyrska Str.,
UA-01601 Kyiv, Ukraine

²Bogomolets National Medical University of Kyiv,
13, Taras Shevchenko Blvd.,
UA-01601 Kyiv, Ukraine

¹**Fig. 1.** Original recordings of the *muscle soleus* contraction force generation caused by stimulation with a frequency of 1 Hz duration of 600 s: *a*—the analysed markers of the development of fatigue processes; *б*—curves of the maximum muscle force responses when using therapeutic agents (C₆₀ fullerene (C₆₀) and menthol (M)); *F*_{max} is a maximum muscle force response; (S) is the integrated muscle contraction power; *t*₅₀ and *t*₂₅ are the time to reach 50% and 25% of the initial muscle force; 1, 2, 3 are curves of maximum force responses for 1, 2 and 3 days after muscle injury; injury, injury + C₆₀, injury + C₆₀ + M are injury, injury during injections of C₆₀ and C₆₀ with M, respectively.

²**Fig. 2.** Biomechanical parameters of muscle fatigue of posttraumatic muscle when application of therapeutic agents: *a*, *b* and *c*—injury, injury during injections of C₆₀ fullerene and C₆₀ fullerene with menthol, respectively. **p* < 0.05; ***p* < 0.05 relative to group *a*.

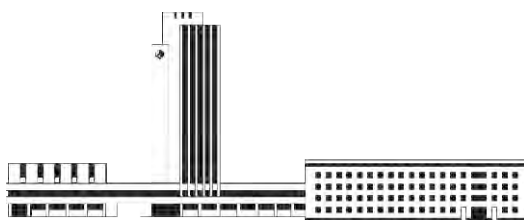
Наукове видання

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 18
випуск 1
(2020)

Підписано до друку **31.03.2020**. Формат 70×100/16.
Папір офсетний. Друк різнографічний.
Ум. друк. арк. **18,85**. Обл.-вид. арк. **17,34**.
Наклад **80** прим. Зам. № **1**

Поліграфічно-розмножувальна дільниця РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України
бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



НАНОСИСТЕМИ
НАНОМАТЕРІАЛИ
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

NANOSYSTEMS
NANOMATERIALS
NANOTECHNOLOGIES

Засновник: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Видавець: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Подписной индекс 94919

ISSN 1816-5230

Информация о подписке на сборник научных трудов
«НАНОСИСТЕМЫ, НАНОМАТЕРИАЛЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ»

Редакция ежеквартального сборника научных трудов

«НАНОСИСТЕМЫ, НАНОМАТЕРИАЛЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ»

(CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794;

в «Каталоге изданий Украины» подписной индекс: **94919**)

извещает о подписке (начиная с текущего квартала выпуска).

Рекомендуем оформить подписку непосредственным перечислением оплаты

в гривнах:

«ПОЛУЧАТЕЛЮ»: Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины
на расчётный счёт № UA058201720313291001201001901 в банке ГУТКСУ в г. Киеве
код банка 820172

код ЗКПО: 05417331

для «ПОСТАВЩИКА» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

Свидетельство плательщика налога № 36283185

ИНН 054173326066

Код НАЗНАЧЕНИЯ ПЛАТЕЖА: 25010100

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для РИО

ИМФ НАНУ

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

в иностранной валюте (долларах США, евро) через соответствующие банки-корреспонденты АО

«Государственный экспортно-импортный банк Украины»:

«ПОЛУЧАТЕЛЮ»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины»

в г. Киеве (Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11^б)

на расчётный счёт № UA603223130000025308000000067

МФО 322313

для «ПОСТАВЩИКА» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для РИО

ИМФ НАНУ

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

При этом способе подписки необходимо сообщить редакции сборника по почтовому адресу:

РИО (№83) ИМФ НАНУ,

бульв. Акад. Вернадского, 36,

03142 Киев, Украина

e-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4229551, +380 44 4249042

дату оплаты, название учреждения или имя подписчика, адрес для почтовой доставки, а при необходимости — свои реквизиты для налоговой накладной.

Периодичность — том из 4 выпусков в год.

С учётом почтовой пересылки

для подписчиков в Украину подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 312 грн., тома

— 1248 грн.;

для подписчиков в страны СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 37 US\$, тома

— 148 US\$;

для иностранных подписчиков ввне СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 40

US\$ (37 EUR), тома — 160 US\$ (148 EUR).

✂

Образец для оплаты годовой подписки

Счёт-фактура

«ПОСТАВЩИК»: Институт металлофизики НАН Украины

«ПОЛУЧАТЕЛЬ»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Киеве
(Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11^б)

на расчётный счёт № UA603223130000025308000000067, МФО 322313

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для ИМФ НАНУ

«ПЛАТЕЛЬЩИК»:

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

№	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена	Сумма
1	сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» (включая доставку почтой)	экз.	4	37 US\$	148 US\$
Сумма к оплате					148 US\$

